

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年11月29日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-362800

出 願 人  
Applicant(s):

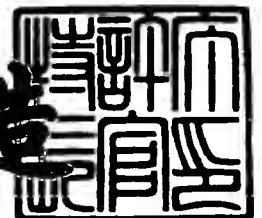
信越化学工業株式会社



2001年 8月24日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3075944

【書類名】 特許願

【整理番号】 12642

【提出日】 平成12年11月29日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C08L 83/07

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 畠山 潤

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 小林 知洋

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 渡辺 武

【発明者】

【住所又は居所】 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島 2 8 - 1 信越化学工業株式会社 合成技術研究所内

【氏名】 永田 岳志

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【選任した代理人】

【識別番号】 100107733

【弁理士】

【氏名又は名称】 流 良広

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

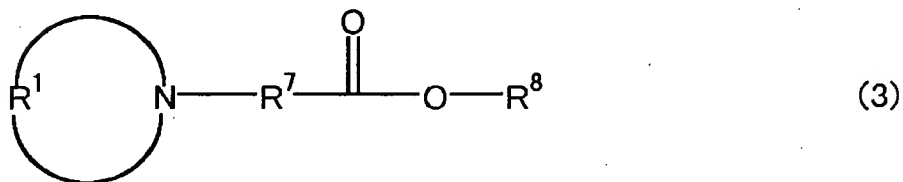
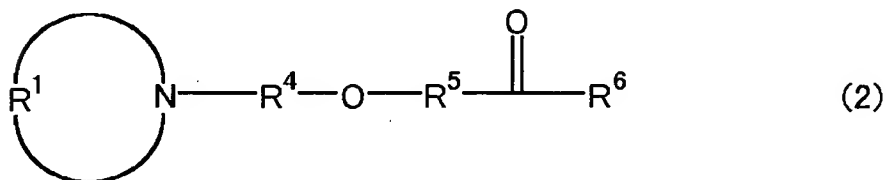
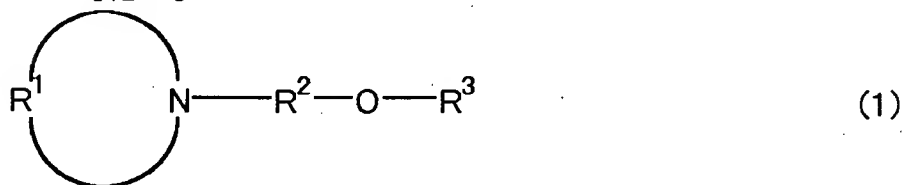
【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト材料及びパターン形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式（１）、（２）及び（３）で示される塩基性化合物の１種又は２種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化 1】



（式中、 $\text{R}^1$ は炭素数 2 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基又はスルフィド基を 1 個又は複数個含んでいてもよい。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ は炭素数 1 ～ 4 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基である。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ は水素原子、又は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はアルコキシ基であって、ヒドロキシ基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環又はカーボネート基を含んでいてもよく、 $\text{R}^5$ は単結合又は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基である。 $\text{R}^8$ は炭素数 1 ～ 20 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、ヒドロキシ基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環又はカーボネート基を含んでいてもよい。 $\text{R}^7$ と $\text{R}^8$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。）

【請求項 2】 (A) 請求項 1 記載の塩基性化合物

(B) 有機溶剤 (C) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂

(D) 酸発生剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

【請求項 3】 更に、(E) 溶解阻止剤を含有することを特徴とする請求項 2 記載のポジ型レジスト材料。

【請求項 4】 (A) 請求項 1 記載の塩基性化合物

(B) 有機溶剤 (C) アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂

(D) 酸発生剤

(F) 酸によって架橋する架橋剤

を含有することを特徴とするネガ型レジスト材料。

【請求項 5】 (1) 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 3 0 . 0 n m 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微細加工技術に適した新規なレジスト材料及びこれを用いたパターン形成方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

L S I の高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められている中、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている

。遠紫外線リソグラフィーは、 $0.2\mu\text{m}$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能となる。また、近年、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用する技術が注目されており、これが量産技術として用いられているためには、光吸収が低く、高感度なレジスト材料が要望されている。

## 【0003】

このような観点から、近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料（特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等に記載）は、感度、解像度、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有するもので、遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料である。

## 【0004】

しかしながら、化学増幅型レジスト材料の欠点として、露光からPEB（Post Exposure Bake）までの放置時間が長くなると、パターン形成した際にラインパターンがT-トップ形状になる、即ちパターン上部が太くなるという問題〔PED（Post Exposure Delay）と呼ぶ〕、又は塩基性の基板、特に窒化珪素、窒化チタン基板上での基板付近のパターンが太くなるいわゆる裾引き現象が生じるという問題がある。T-トップ現象は、レジスト膜表面の溶解性が低下するためと考えられ、基板面での裾引きは、基板付近で溶解性が低下するためと考えられる。また、露光からPEBまでの間に酸不安定基の脱離の暗反応が進行して、ラインの残し寸法が小さくなるという問題も生じている。これらのことは、化学増幅レジスト材料の実用に供する場合の大きな欠点となっている。この欠点のため、従来の化学増幅ポジ型レジスト材料は、リソグラフィー工程での寸法制御を難しくし、ドライエッチングを用いた基板加工に際しても寸法制御を損ねるという問題がある〔参考：W. Hinsberg, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6 (4), 535-546 (1993)., T. Kumada, et. al., J. Photopolym. Sci. Technol., 6 (4), 571-574 (1993).〕。

## 【0005】

化学増幅ポジ型レジスト材料において、PEDあるいは基板面の裾引きの問題の原因は、空気中あるいは基板表面の塩基性化合物が大きく関与していると考えられている。露光により発生したレジスト膜表面の酸は空気中の塩基性化合物と反応、失活し、PEBまでの放置時間が長くなればそれだけ失活する酸の量が増加するため、酸不安定基の分解が起こり難くなる。そのため、表面に難溶化層が形成され、パターンがT-トップ形状となるものである。

## 【 0 0 0 6 】

ここで、塩基性化合物を添加することにより、空気中の塩基性化合物の影響を抑えることができるため、PEDにも効果があることはよく知られている（特開平5-158239号、同5-232706号、同5-249683号、同5-249662号、同5-257282、同5-289322、同5-289340、同6-194834、同6-242605、同6-242606、同6-263716、同6-263717、同6-266100、同6-266111、同7-92678、同7-92680、同7-92681、同7-120929、同7-128859、同7-134419号公報等記載）。塩基性化合物としては、窒素含有化合物がよく知られており、沸点150℃以上のアミン化合物もしくはアミド化合物が挙げられる。具体的には、ピリジン、ポリビニルピリジン、アニリン、N-メチルアニリン、N,N-ジメチルアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、2,4-ルチジン、キノリン、イソキノリン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、2-ピロリドン、N-メチルピロリドン、イミダゾール、 $\alpha$ -ピコリン、 $\beta$ -ピコリン、 $\gamma$ -ピコリン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、1,4-フェニレンジアミン、2-キノリンカルボン酸、2-アミノ-4-ニトロフェノール、2-(p-クロロフェニル)-4,6-トリクロロメチル-s-トリアジンなどのトリアジン化合物が挙げられる。これらの中では、特にピロリドン、N-メチルピロリドン、o-アミノ安息香酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、1,2-フェニレンジアミンが挙げられる。

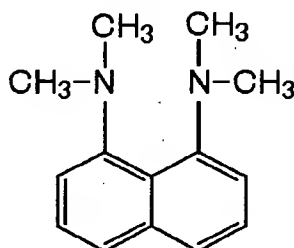
【0007】

しかし、これらの窒素含有化合物は弱塩基で、T-トップの問題を緩和できるが、高反応性の酸不安定基を用いた場合の反応の制御、即ち酸拡散の制御ができない。弱塩基の添加は、特にPEDにおける暗反応が未露光部分まで進行し、PEDにおけるライン寸法の縮小（スリミング）、ライン表面の膜減りを引き起こす。前記問題を解決するには、強塩基を添加するのがよい。しかし、塩基性度が高いほどよいわけではなく、超強塩基といわれる下記DBU、DBN、プロトンスポンジあるいはテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドなど4級アミンの添加においても十分な効果を得ることができない。

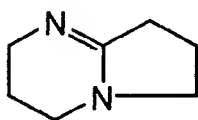
【0008】

【化2】

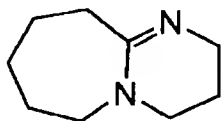
プロトンスポンジ



DBN : 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] -5-ノネン



DBU : 1, 8-Dジアザビシクロ [5. 4. 0] -7-ウンデセン



【0009】

高解像を達成するための高コントラスト化のためには、発生した酸の補足効果が優れる塩基を添加することが効果的である。水中における酸と塩基の解離定数



はpKaで説明できるが、レジスト膜中における酸の補足能と塩基のpKaとは直接関係がない。これらは畠山らによってJ. of Photopolymer Sci. and Technology Vol. 13, Number 4, p519-524 (2000)において述べられている。

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、レジストの膜減り防止効果が高く、優れた解像性とフォーカスマージン拡大効果を与えるレジスト材料及びパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を行った結果、下記一般式(1)、(2)又は(3)で示される塩基性化合物、特にヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、カルボニル基、カーボネート基、ラクトン環などの水和性基と環状構造を持つアミンがレジストの膜減り防止に対する効果が高く、解像性とフォーカスマージン拡大効果が高いことを見出し、本発明をなすに至った。

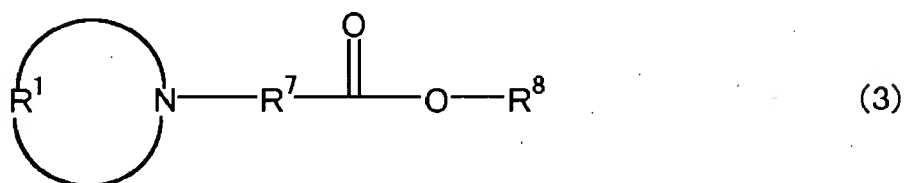
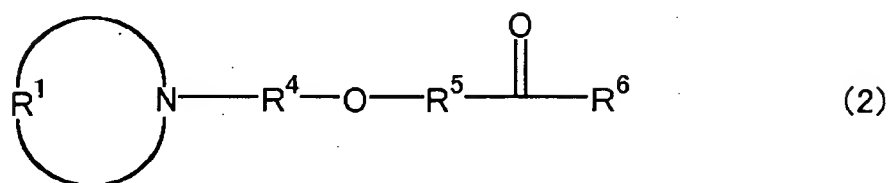
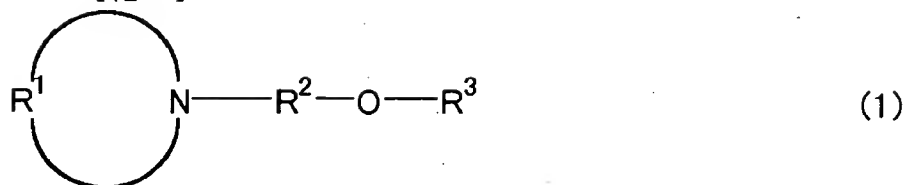
【0012】

即ち、本発明は、下記レジスト材料及びパターン形成方法を提供する。

請求項1：

下記一般式(1)、(2)及び(3)で示される塩基性化合物の1種又は2種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化3】



(式中、 $\text{R}^1$ は炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、カルボニル基、エーテル基、エステル基又はスルフィド基を1個又は複数個含んでいてもよい。 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ は炭素数1～4の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基である。 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ は水素原子、又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はアルコキシ基であって、ヒドロキシ基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環又はカーボネート基を含んでいてもよく、 $\text{R}^5$ は単結合又は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基である。 $\text{R}^8$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であって、ヒドロキシ基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環又はカーボネート基を含んでいてもよい。 $\text{R}^7$ と $\text{R}^8$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。)

請求項2：

(A) 請求項1記載の塩基性化合物

(B) 有機溶剤 (C) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性と

なるベース樹脂

(D) 酸発生剤

を含有することを特徴とするポジ型レジスト材料。

請求項 3 :

更に、(E) 溶解阻止剤を含有することを特徴とする請求項 2 記載のポジ型レジスト材料。

請求項 4 :

(A) 請求項 1 記載の塩基性化合物

(B) 有機溶剤 (C) アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂

(D) 酸発生剤

(F) 酸によって架橋する架橋剤

を含有することを特徴とするネガ型レジスト材料。

請求項 5 :

(1) 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程

(2) 次いで加熱処理後、フォトマスクを介して波長 3 0 0 n m 以下の高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程

(3) 必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程を含むことを特徴とするパターン形成方法。

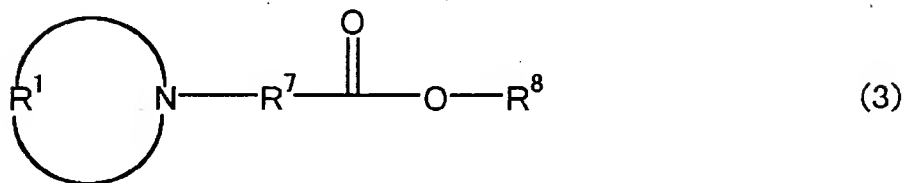
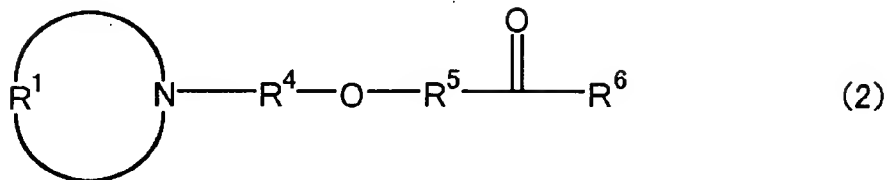
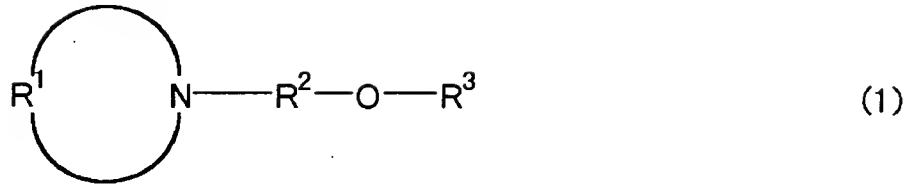
【 0 0 1 3 】

以下、本発明につき更に詳しく説明する。

本発明のレジスト材料は、下記一般式 (1)、(2) 及び (3) で示される塩基性化合物の 1 種又は 2 種以上を含有する。

【 0 0 1 4 】

【化 4】



【0 0 1 5】

式中、 $\text{R}^1$ は炭素数 2～20、特に 2～18 の直鎖状もしくは分岐状のアルキレン基であり、例えば、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基、デシレン基、ドデシレン基等が挙げられ、これらは、カルボニル基 ( $=\text{C}=\text{O}$ )、エーテル基 ( $-\text{O}-$ )、エステル基 ( $-\text{COO}-$ )、スルフィド基 ( $-\text{S}-$ ) を 1 個又は 2 個以上含んでもよい。

【0 0 1 6】

下記式 (4) の基としては、具体的に下記式 (4) - 1 ～ (4) - 12 で示される基を例示することができる。

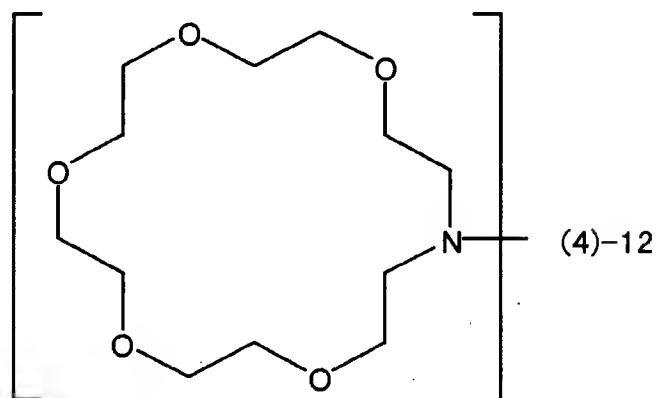
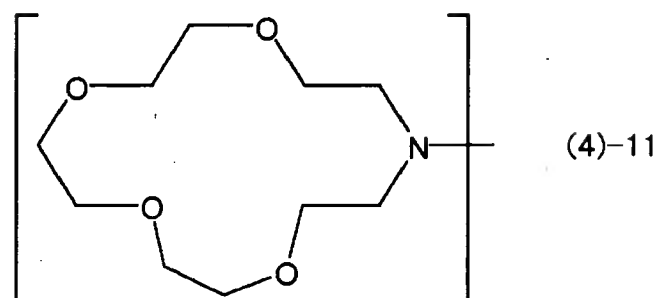
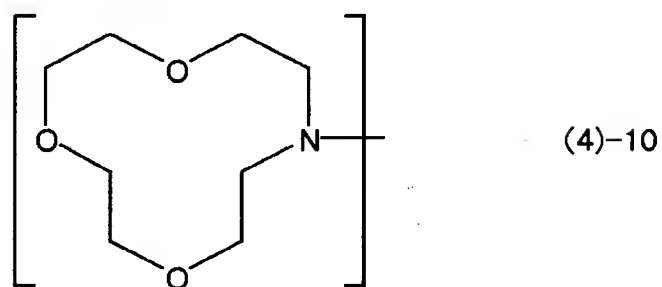
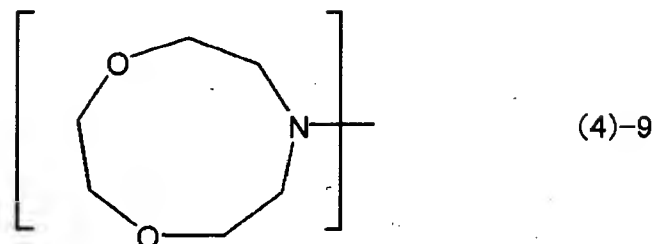
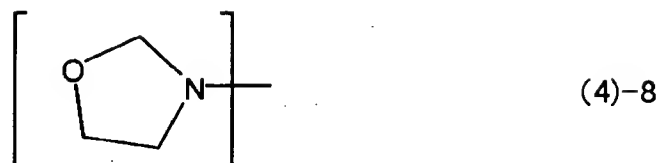
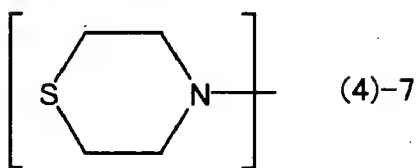
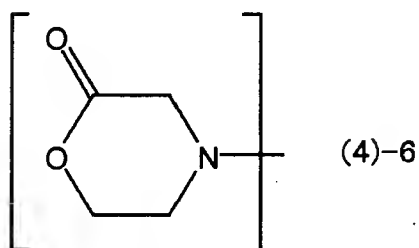
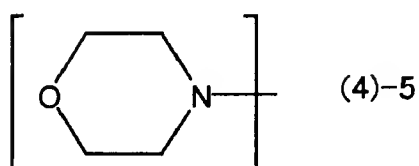
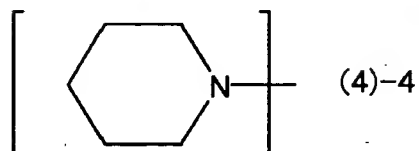
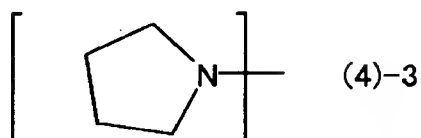
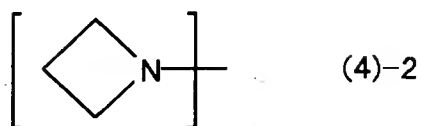
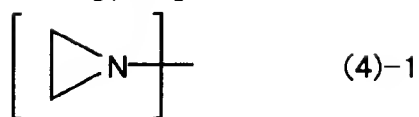
【0 0 1 7】

【化 5】



【0018】

【化6】



【0019】

また、式(1)～(3)において、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^7$ は炭素数1～4の直鎖状も

しくは分岐状のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等が挙げられる。 $R^3$ 、 $R^6$ は水素原子、又は炭素数1～20、特に1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基又はアルコキシ基であり、水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロキル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基等のアルキル基や、これらアルキル基を持ったアルコキシ基が例示され、上記アルキル基、アルコキシ基は、ヒドロキシ基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環、カ

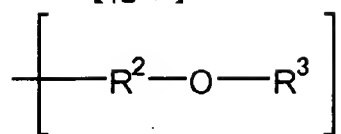
ーボネート基を1個又は2個以上含んでもよい。 $R^5$ は単結合又は炭素数1～20、特に1～10の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基であり、上記と同様のアルキル基から水素原子が1個脱離したものが例示される。 $R^8$ は炭素数1～20、特に1～16の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基であり、上記と同様のアルキル基を例示することができるが、このアルキル基は、ヒドロキシ基、エーテル基、カルボニル基、エステル基、ラクトン環、カーボネート基を1個又は2個以上含んでもよい。なお、 $R^7$ と $R^8$ とは、互いに結合して環を形成してもよく、この場合には、 $R^8$ は上記基から炭素原子に結合した水素原子が1個脱離した2価の基となる。

#### 【0020】

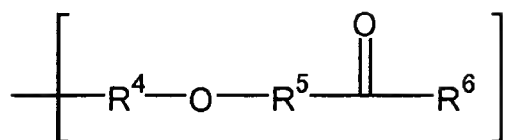
下記式(5)、(6)、(7)で示される基として具体的には、下記式(5) - 1～(5) - 4、(6) - 1～(6) - 11、(7) - 1～(7) - 22に示されるものを例示することができる。

#### 【0021】

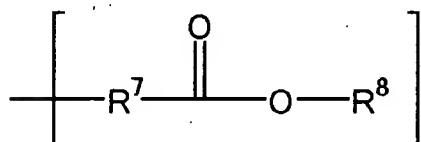
【化 7】



(5)



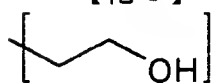
(6)



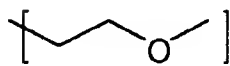
(7)

【 0 0 2 2 】

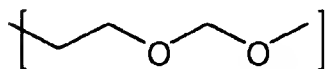
【化 8】



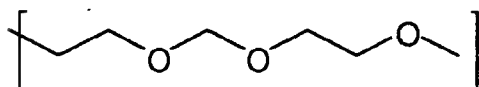
(5)-1



(5)-2



(5)-3



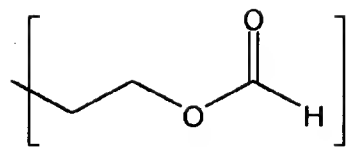
(5)-4

【 0 0 2 3 】

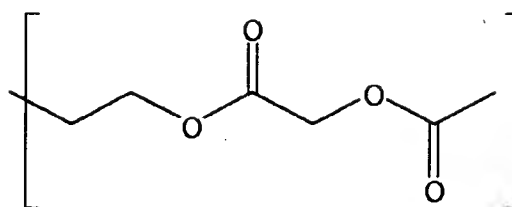
特 2 0 0 0 - 3 6 2 8 0 0

【化 9】

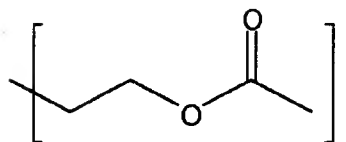




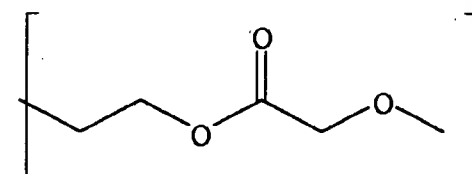
(6)-1



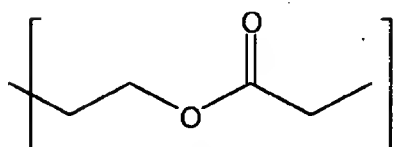
(6)-7



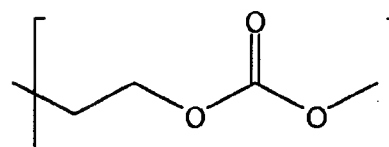
(6)-2



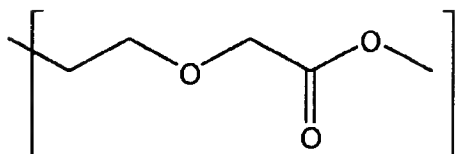
(6)-8



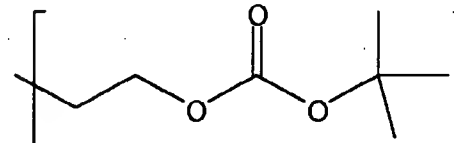
(6)-3



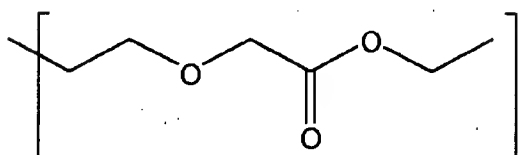
(6)-9



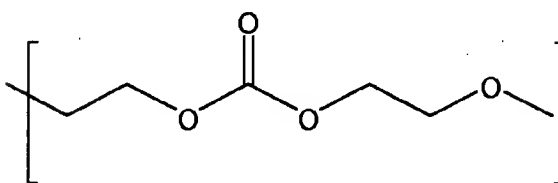
(6)-4



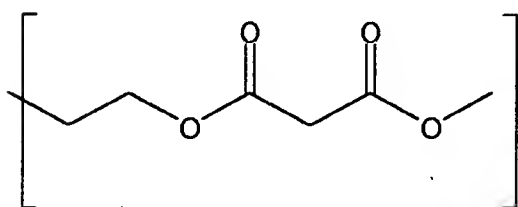
(6)-10



(6)-5



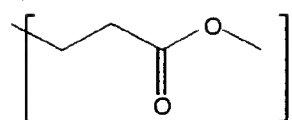
(6)-11



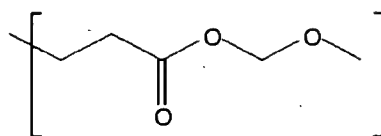
(6)-6

【 0 0 2 4 】

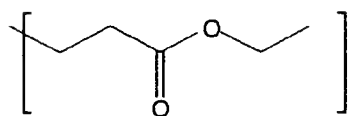
【 化 1 0 】



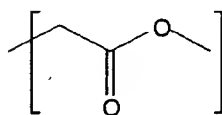
(7)-1



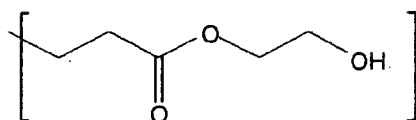
(7)-9



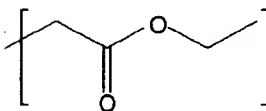
(7)-2



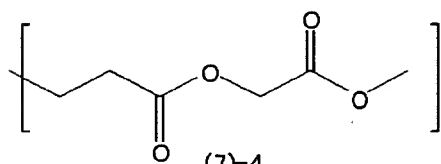
(7)-10



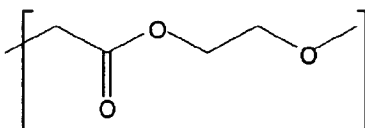
(7)-3



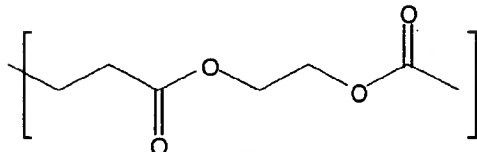
(7)-11



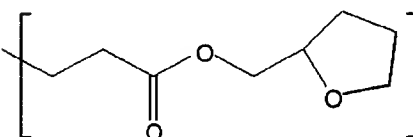
(7)-4



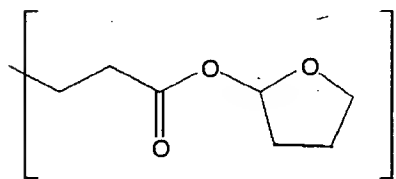
(7)-12



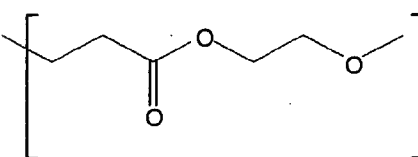
(7)-5



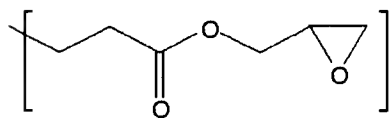
(7)-13



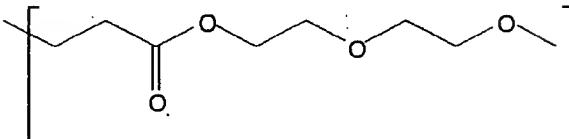
(7)-6



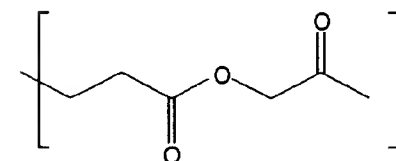
(7)-14



(7)-7



(7)-15



(7)-8

【0025】



なお、本発明の塩基性化合物の配合量は、後述する全ベース樹脂 1 0 0 部（重量部、以下同じ）に対して 0 . 0 0 1 ~ 2 部、特に 0 . 0 1 ~ 1 部が好適である。配合量が 0 . 0 0 1 部より少ないと配合効果がなく、2 部を超えると感度が低下しすぎる場合がある。

【 0 0 2 8 】

本発明のレジスト材料は、上記塩基性化合物を含有するもので、このレジスト材料は、ポジ型でもネガ型でもよいが、特に化学増幅ポジ型レジスト材料又はネガ型レジスト材料として用いられる。

【 0 0 2 9 】

この場合、ポジ型レジスト材料としては、

(A) 上記塩基性化合物

(B) 有機溶剤 (C) 酸不安定基で保護された酸性官能基を有するアルカリ不溶性又は難溶性の樹脂であって、該酸不安定基が脱離したときにアルカリ可溶性となるベース樹脂

(D) 酸発生剤

を含有し、更に必要により、

(E) 溶解阻止剤

を含有したものが好ましい。

【 0 0 3 0 】

また、ネガ型レジスト材料としては、

(A) 上記塩基性化合物

(B) 有機溶剤 (C) アルカリ可溶性樹脂であって、架橋剤による架橋によってアルカリ難溶性となるベース樹脂

(D) 酸発生剤

(F) 酸によって架橋する架橋剤

を含有したものが好ましい。

【 0 0 3 1 】

ここで、本発明で使用される (B) 成分の有機溶剤としては、酸発生剤、ベース樹脂、溶解阻止剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもく、通常ベース

樹脂100部に対し100～5,000部、特に200～3,000部用いられる。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノール、乳酸エチルの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

#### 【0032】

(C) 成分として使用されるベース樹脂は、KrFエキシマレーザー用のレジスト用としては、ポリヒドロキシスチレン(PHS)、及びPHSとスチレン、(メタ)アクリル酸エステル、マレイミドNカルボン酸エステル、との共重合体、ArFエキシマレーザー用レジストとしては、(メタ)アクリル酸エステル系、ノルボルネンと無水マレイン酸との交互共重合系、テトラシクロドデセンと無水マレイン酸との交互共重合系、ポリノルボルネン系、開環重合によるメタセシス重合系、F<sub>2</sub>エキシマレーザー用として上記KrF、ArF用ポリマーのフッ素置換体が挙げられるが、これらの重合系ポリマーに限定されることはない。ポジ型レジストの場合、フェノールあるいはカルボキシル基あるいはフッ素化アルキルアルコールの水酸基を酸不安定基で置換することによって、未露光部の溶解

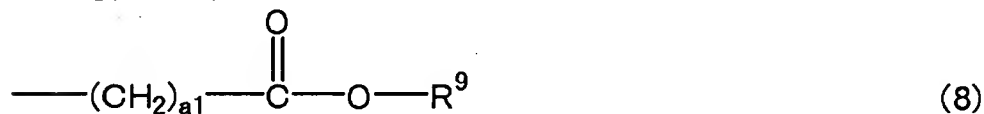
速度を下げる場合が一般的である。

【 0 0 3 3 】

ベース樹脂の酸不安定基としては、種々選定されるが、特に下記式（ 8 ） 、 （ 9 ） で示される基、下記式（ 1 0 ） で示される炭素数 4 ～ 4 0 の三級アルキル基、炭素数 1 ～ 6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ～ 2 0 のオキソアルキル基等であることが好ましい。

【 0 0 3 4 】

【 化 1 2 】



【 0 0 3 5 】

式（ 2 ） において、 $\text{R}^9$ は炭素数 4 ～ 2 0 、好ましくは 4 ～ 1 5 の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ～ 6 のトリアルキルシリル基、炭素数 4 ～ 2 0 のオキソアルキル基又は上記一般式（ 1 0 ） で示される基を示し、三級アルキル基として具体的には、tert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジエチルプロピル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基等が挙げられ、トリアルキルシリル基として具体的には、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル

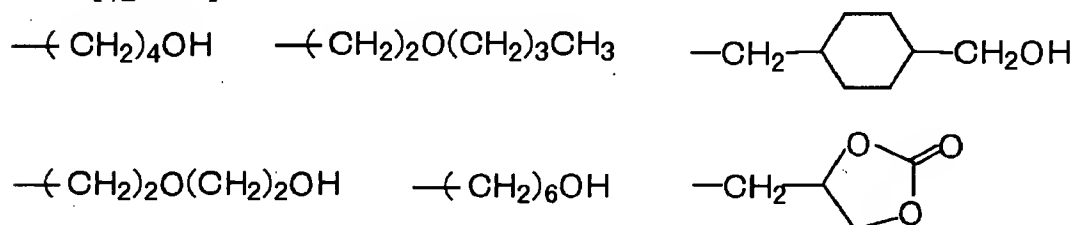
基等が挙げられ、オキソアルキル基として具体的には、3-オキソシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサソ-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等が挙げられる。a 1 は 0 ~ 6 の整数である。

## 【 0 0 3 6 】

式 (9) において、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  は水素原子又は炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、*n*-オクチル基等を例示できる。 $R^{12}$  は炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10 の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい 1 価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキソ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることであり、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

## 【 0 0 3 7 】

## 【 化 1 3 】



## 【 0 0 3 8 】

$R^{10}$  と  $R^{11}$ 、 $R^{10}$  と  $R^{12}$ 、 $R^{11}$  と  $R^{12}$  とは環を形成してもよく、環を形成する場合には  $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

## 【 0 0 3 9 】

上記式 (8) の酸不安定基としては、具体的には *tert*-ブトキシカルボニル基、*tert*-ブトキシカルボニルメチル基、*tert*-アミロキシカルボニル基、*tert*-アミロキシカルボニルメチル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1, 1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカ

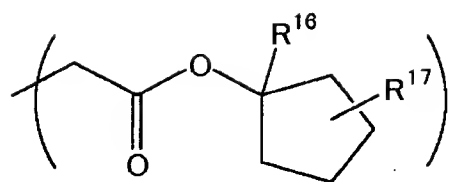
ルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピラニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフラニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0040】

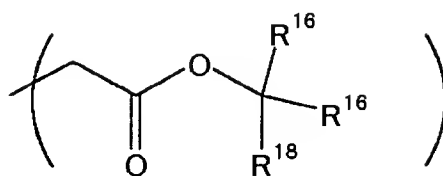
更に、下記式(8)-1～(8)-9で示される置換基を挙げることもできる

【0041】

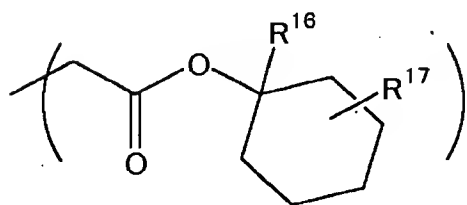




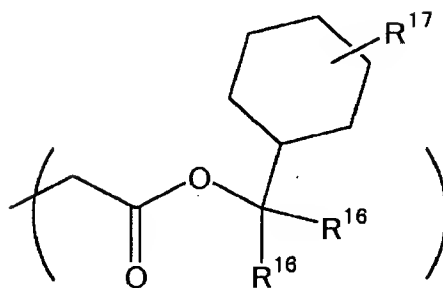
(8)-1



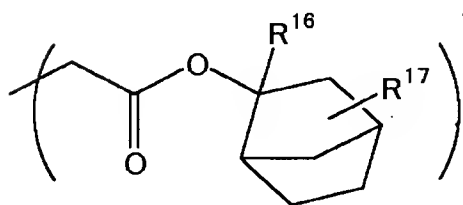
(8)-2



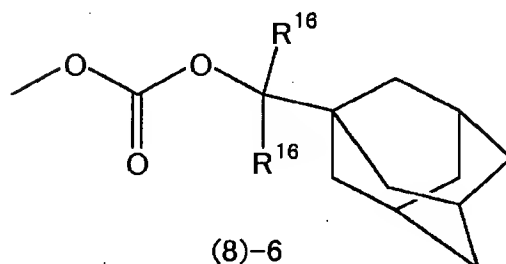
(8)-3



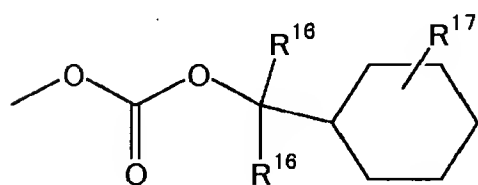
(8)-4



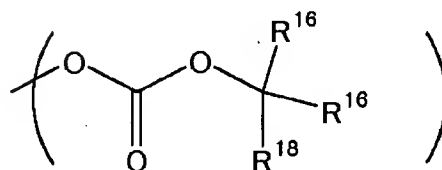
(8)-5



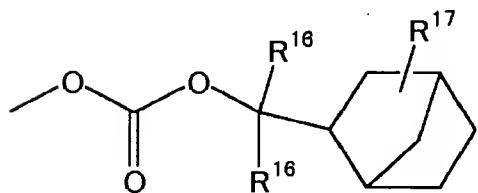
(8)-6



(8)-7



(8)-8



(8)-9

【0042】

ここで、 $R^{16}$ は互いに同一又は異種の炭素数 1 ～ 1 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基、 $R^{17}$ は水素原子、又は炭素数 1 ～ 1 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基である。

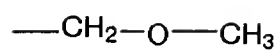
【 0 0 4 3 】

また、 $R^{18}$ は互いに同一又は異種の炭素数 2 ～ 1 0 の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基、又は炭素数 6 ～ 2 0 のアリール基である。

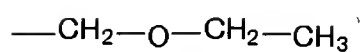
【 0 0 4 4 】

上記式 ( 9 ) で示される酸不安定基のうち、直鎖状又は分岐状のものとしては、下記式 ( 9 ) - 1 ～ ( 9 ) - 2 3 のものを例示することができる。

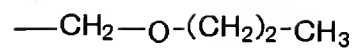
【 0 0 4 5 】



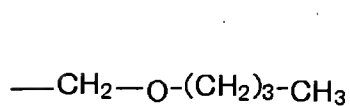
(9)-1



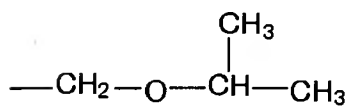
(9)-2



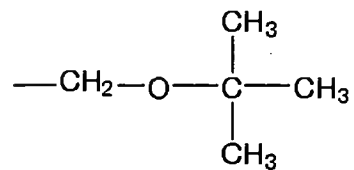
(9)-3



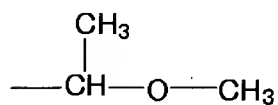
(9)-4



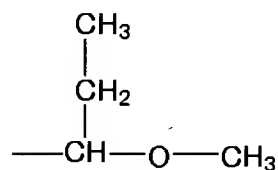
(9)-5



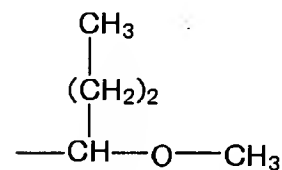
(9)-6



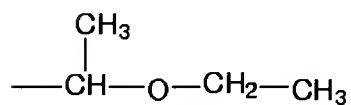
(9)-7



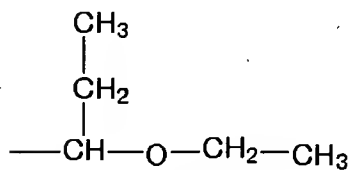
(9)-8



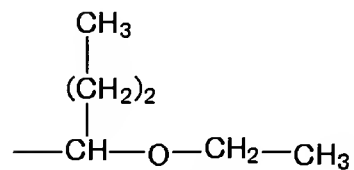
(9)-9



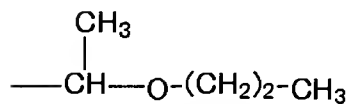
(9)-10



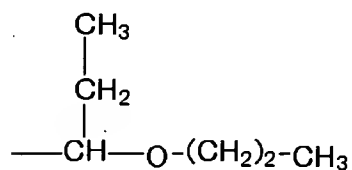
(9)-11



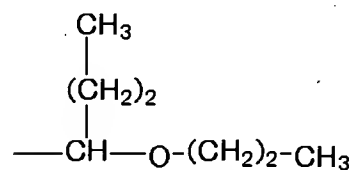
(9)-12



(9)-13

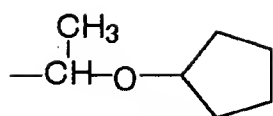


(9)-14

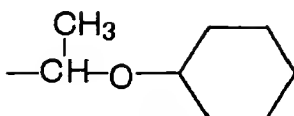


(9)-15

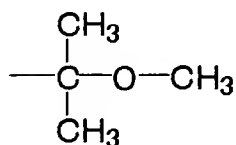
【 0 0 4 6 】



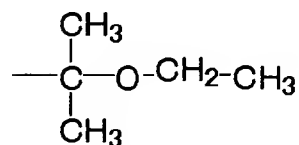
(9)-16



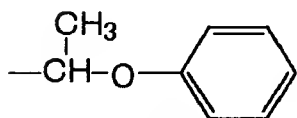
(9)-17



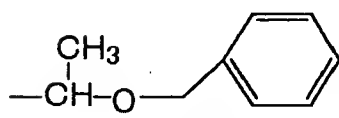
(9)-18



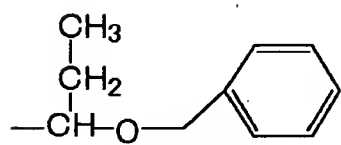
(9)-19



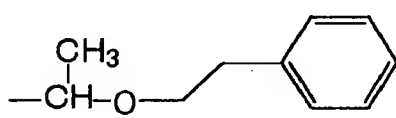
(9)-20



(9)-21



(9)-22



(9)-23

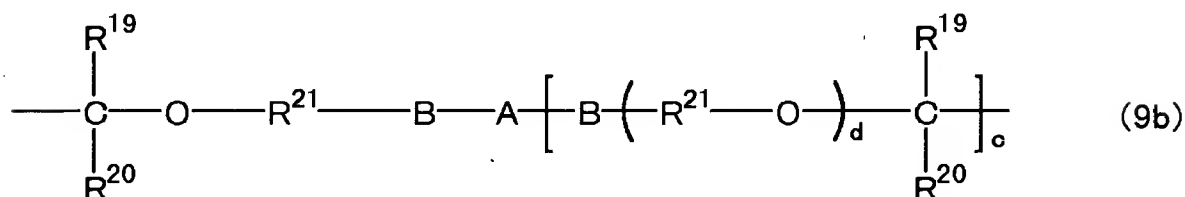
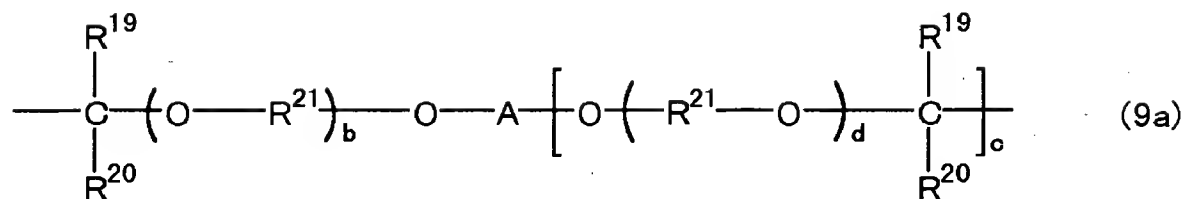
【 0 0 4 7 】

上記式 (9) で示される酸不安定基のうち、環状のものとしては、テトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が挙げられる。

【 0 0 4 8 】

また、一般式 (9 a) あるいは (9 b) で表される酸不安定基によってベース樹脂が分子間あるいは分子内架橋されていてもよい。

【 0 0 4 9 】



## 【 0 0 5 0 】

式中、 $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 $\text{R}^{19}$ と $\text{R}^{20}$ は結合して環を形成してもよく、環を形成する場合には $\text{R}^{19}$ 、 $\text{R}^{20}$ は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $\text{R}^{21}$ は炭素数1～10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、 $b$ 、 $d$ は0又は1～10、好ましくは0又は1～5の整数、 $c$ は1～7の整数である。 $A$ は、 $(c+1)$ 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在してもよく、又はその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 $B$ は $\text{---CO---O---}$ 、 $\text{---NHCO---O---}$ 又は $\text{---NHCONH---}$ を示す。

## 【 0 0 5 1 】

この場合、好ましくは、 $A$ は2～4価の炭素数1～20の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基、アルキルトリイル基、アルキルテトライル基、炭素数6～30のアリーレン基であり、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、アシル基又はハロゲン原子によって置換されていてもよい。また、 $c$ は好ましくは1～3の整数である。

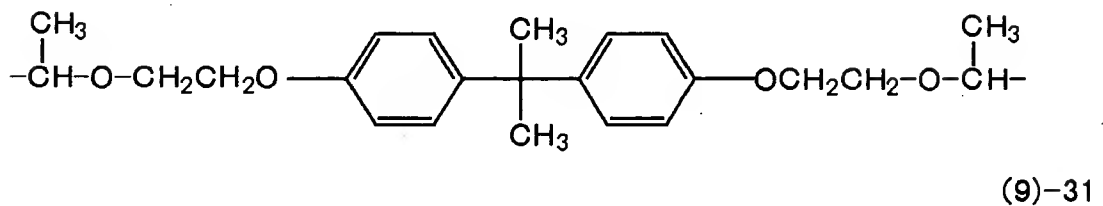
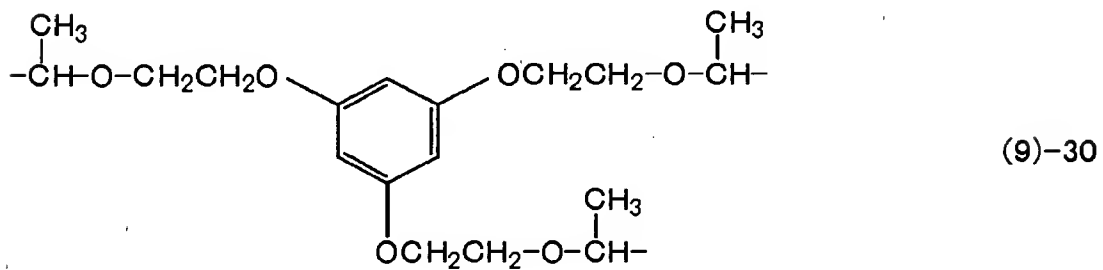
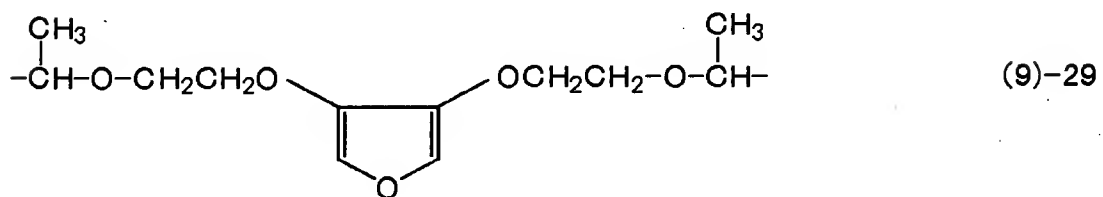
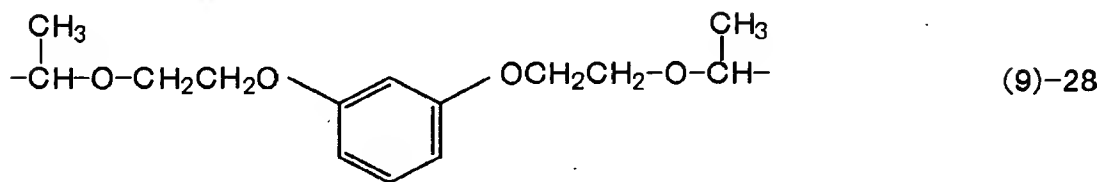
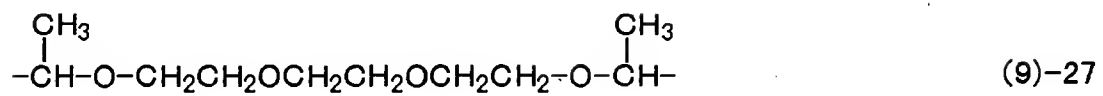
## 【 0 0 5 2 】

一般式(9a)、(9b)で示される架橋型アセタール基は、具体的には下記式(9)－24～(9)－35のものが挙げられる。

特 2 0 0 0 - 3 6 2 8 0 0

【 0 0 5 3 】

【 化 1 8 】



【 0 0 5 4 】

次に、式(10)において $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は炭素数1～20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキル基等の1価炭化水素基であり、酸素、硫黄、窒素、フッ素などのヘテロ原子を含んでもよく、 $R^{13}$ と $R^{14}$ 、 $R^{13}$ と $R^{15}$ 、 $R^{14}$ と $R^{15}$ とは互いに結合してこれらが結合する炭素原子と共に、炭素数3～20の環を形成してもよい。

## 【0055】

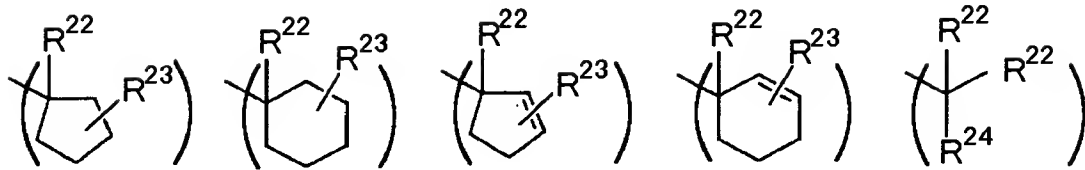
式(10)に示される三級アルキル基としては、tert-ブチル基、トリエチルカルビル基、1-エチルノルボニル基、1-メチルシクロヘキシル基、1-エチルシクロペンチル基、2-(2-メチル)アダマンチル基、2-(2-エチル)アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

## 【0056】

また、三級アルキル基としては、下記に示す式(10)-1～(10)-18を具体的に挙げることもできる。

## 【0057】





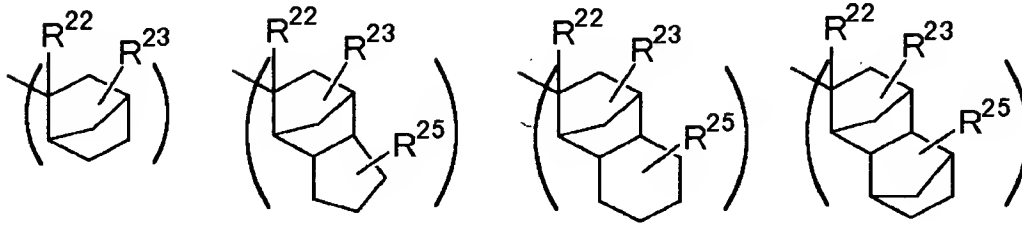
(10)-1

(10)-2

(10)-3

(10)-4

(10)-5

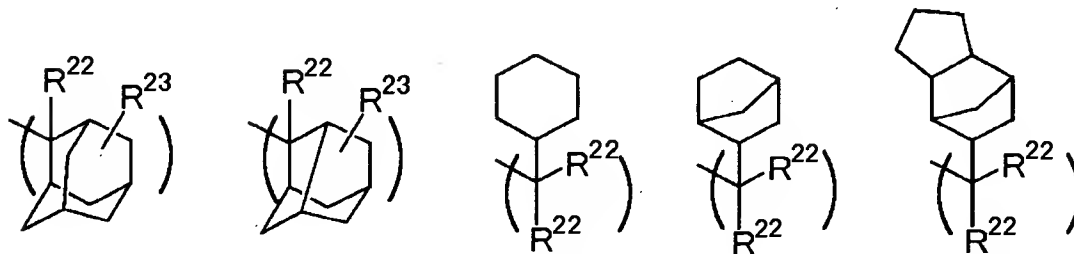


(10)-6

(10)-7

(10)-8

(10)-9



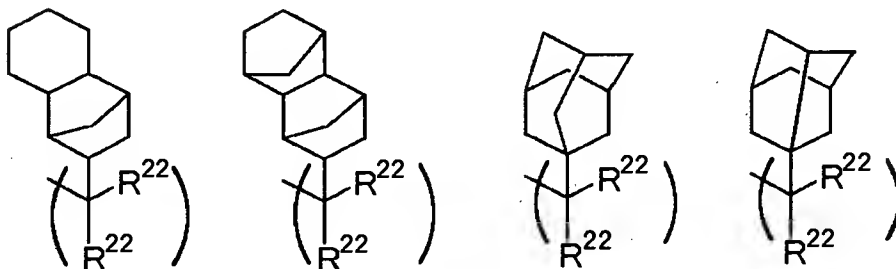
(10)-10

(10)-11

(10)-12

(10)-13

(10)-14



(10)-15

(10)-16

(10)-17

(10)-18

【 0 0 5 8 】

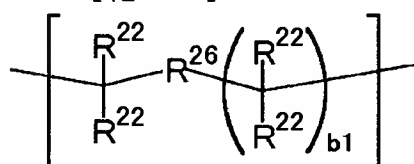
式 (10) - 1 ~ (10) - 18 中、 $R^{22}$  は同一又は異種の炭素数 1 ~ 8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、又は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリール基を示す。 $R^{23}$ 、 $R^{25}$  は水素原子、又は炭素数 1 ~ 20 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{24}$  は炭素数 6 ~ 20 のフェニル基等のアリール基を示す。

## 【0059】

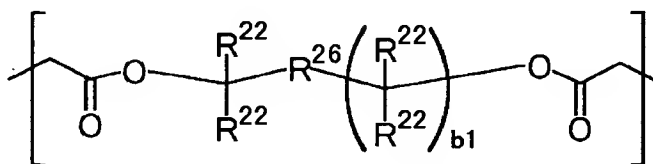
更に下記式(10)-19、(10)-20に示すように、2価以上のアルキレン基、アリーレン基である $R^{26}$ を含んで、ポリマーの分子内あるいは分子間が架橋されていてもよい。式(10)-19、(10)-20中、 $R^{22}$ は前述と同様、 $R^{26}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状もしくは環状のアルキレン基、又はフェニレン基等のアリーレン基を示し、酸素原子や硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を含んでいてもよい。 $b1$ は1~3の整数である。

## 【0060】

## 【化20】



(10)-19



(10)-20

## 【0061】

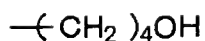
更に、式(10)中の $R^{13}$ 、 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ は酸素、窒素、硫黄などのヘテロ原子を有していてもよく、具体的には下記式(11)-1~(11)-7に示すものを挙げることができる。

## 【0062】

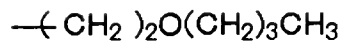
式(8)、(9)、(10)中の $R^9$ 、 $R^{12}$ 、 $R^{15}$ は、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、あるいは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式(11)-1~(11)-7で示されるようなアルキル基、あるいは式(11)-8、(11)-9で示されるオキソアルキル基を挙げることができる。

## 【0063】

## 【化21】



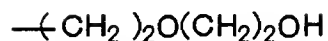
(11)-1



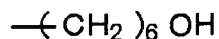
(11)-2



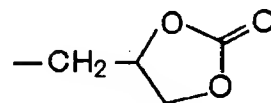
(11)-3



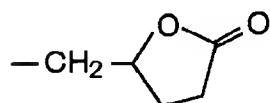
(11)-4



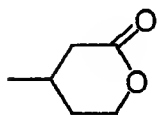
(11)-5



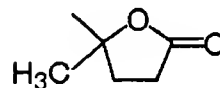
(11)-6



(11)-7



(11)-8



(11)-9

【 0 0 6 4 】

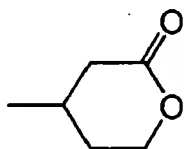
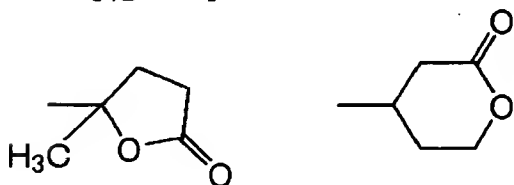
また、酸不安定基として用いられる各アルキル基がそれぞれ炭素数 1 ～ 6 のトリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基等が挙げられる。

【 0 0 6 5 】

炭素数 4 ～ 2 0 のオキソアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基が挙げられる。

【 0 0 6 6 】

【 化 2 2 】



【 0 0 6 7 】

なお、(C) 成分のベース樹脂の重量平均分子量は、5, 0 0 0 ～ 1 0 0, 0 0 0 とすることが好ましく、5, 0 0 0 に満たないと成膜性、解像性に劣る場合があり、1 0 0, 0 0 0 を越えると解像性に劣る場合がある。

【 0 0 6 8 】

(D) 成分の酸発生剤としては、下記一般式 ( 1 2 ) のオニウム塩、式 ( 1 3

) のジアソメタン誘導体、式 (14) のグリオキシム誘導体、 $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジスルホン誘導体、ニトロベンジルスルホネート誘導体、スルホン酸エステル誘導体、イミド-イルスルホネート誘導体等が挙げられる。

【0069】



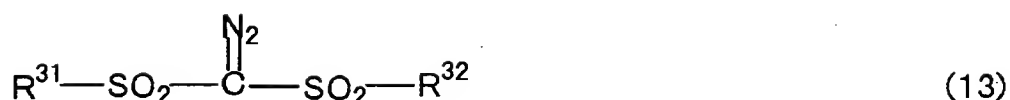
(但し、 $R^{30}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、炭素数6~12のアリール基又は炭素数7~12のアラルキル基を表し、 $M^+$ はヨードニウム、スルホニウムを表し、 $K^-$ は非求核性対向イオンを表し、 $b$ は2又は3である。)

【0070】

$R^{30}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、シクロヘキシル基、2-オキシシクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、 $p$ -メトキシフェニル基、 $m$ -メトキシフェニル基、 $o$ -メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、 $p$ -tert-ブトキシフェニル基、 $m$ -tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。 $K^-$ の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、2, 2, 2-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

【0071】

【化23】



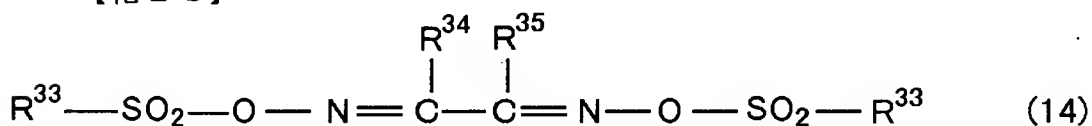
(但し、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。)

## 【0072】

$R^{31}$ 、 $R^{32}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、2, 2, 2-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロベンゼン基、クロロベンゼン基、2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロベンゼン基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

## 【0073】

## 【化24】



(但し、 $R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は炭素数1～12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6～12のアリール基又はハロゲン化アリール基又は炭素数7～12のアラルキル基を表す。また、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ はそれぞれ炭素数1～6の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を表す。)

## 【 0 0 7 4 】

$R^{33}$ 、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $R^{31}$ 、 $R^{32}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $R^{34}$ 、 $R^{35}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

## 【 0 0 7 5 】

具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル（2-オキソシクロヘキシル）スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム等のオニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*p*-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（キシレンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾ

メタン、ビス（シクロペンチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*sec*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソアミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*sec*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*tert*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-（*tert*-アミルスルホニル）ジアゾメタン、1-*tert*-アミルスルホニル-1-（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*-（*p*-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（*p*-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-（*p*-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-（*p*-トルエンスルホニル）-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-（*p*-トルエンスルホニル）-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-（*n*-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（*n*-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-*o*-（*n*-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-*o*-（*n*-ブタンスルホニル）-2,3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-（*n*-ブタンスルホニル）-2-メチル-3,4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-*o*-（メタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（トリフルオロメタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（1,1,1-トリフルオロエタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（*tert*-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（パーフルオロオクタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（シクロヘキサンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（ベンゼンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（*p*-フルオロベンゼンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（*p*-*tert*-ブチルベンゼンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリ

オキシム、ビス-*o*-（キシレンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（カンファースルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、2-シクロヘキシルカルボニル-2-（*p*-トルエンスルホニル）プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-（*p*-トルエンスルホニル）プロパン等の $\beta$ -ケトスルホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシルジスルホン等のジスルホン誘導体、*p*-トルエンスルホン酸2，6-ジニトロベンジル、*p*-トルエンスルホン酸2，4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホネート誘導体、1，2，3-トリス（メタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1，2，3-トリス（トリフルオロメタンスルホニルオキシ）ベンゼン、1，2，3-トリス（*p*-トルエンスルホニルオキシ）ベンゼン等のスルホン酸エステル誘導体、フタルイミド-イル-トリフレート、フタルイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボキシイミド-イル-トリフレート、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボキシイミド-イル-トシレート、5-ノルボルネン-2，3-ジカルボキシイミド-イル-*n*-ブチルスルホネート等のイミド-イル-スルホネート誘導体等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス（*p*-*tert*-ブトキシフェニル）スルホニウム等のオニウム塩、ビス（ベンゼンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*p*-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*sec*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*n*-プロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（イソプロピルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（*tert*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-*o*-（*p*-トルエンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-*o*-（*n*-ブタンスルホニル）- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ナフトキノンジアジドスルホン酸



エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジアゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるが、両者を組み合わせることにより、プロファイルの微調整を行うことが可能である。

## 【0076】

酸発生剤の配合量は、全ベース樹脂100部に対して0.2～50部、特に0.5～40部とすることが好ましく、0.2部に満たないと露光時の酸発生量が少なく、感度及び解像力が劣る場合があり、50部を超えるとレジストの透過率が低下し、解像力が劣る場合がある。

## 【0077】

次に、(E)成分としての溶解阻止剤としては、酸の作用によりアルカリ現像液への溶解性が変化する分子量3,000以下の化合物、特に2,500以下の低分子量フェノールあるいはカルボン酸誘導体の一部あるいは全部を酸に不安定な置換基で置換した化合物を挙げることができる。

## 【0078】

分子量2,500以下のフェノールあるいはカルボン酸誘導体としては、ビスフェノールA、ビスフェノールH、ビスフェノールS、4,4-ビス(4'-ヒドロキシフェニル)吉草酸、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1,1-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1,2-トリス(4'-ヒドロキシフェニル)エタン、フェノールフタレイン、チモールフタレイン等が挙げられ、酸に不安定な置換基としては、 $R^4$ と同様のものが挙げられる。

## 【0079】

好適に用いられる溶解阻止剤の例としては、ビス(4-(2'-テトラヒドロピラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(2'-テトラヒドロフラニルオキシ)フェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)メタン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシエトキシ)フェニル)メタン、ビス(4-(1'-エトキシプロピ

ルオキシ) フェニル) メタン、2, 2-ビス(4' - (2' ' - テトラヒドロピ  
ラニルオキシ)) プロパン、2, 2-ビス(4' - (2' ' - テトラヒドロフラ  
ニルオキシ) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4' - tert-ブトキシフ  
ェニル) プロパン、2, 2-ビス(4' - tert-ブトキシカルボニルオキシ  
フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルメチル  
オキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(4' - (1' ' - エトキシエトキシ  
) フェニル) プロパン、2, 2-ビス(4' - (1' ' - エトキシプロピルオキシ  
) フェニル) プロパン、4, 4-ビス(4' - (2' ' - テトラヒドロピラニ  
ルオキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4' - (2' ' -  
- テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-  
ビス(4' - tert-ブトキシフェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-  
ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) 吉草酸tert-ブ  
チル、4, 4-ビス(4' - tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニ  
ル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4' - (1' ' - エトキシエトキシ  
) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、4, 4-ビス(4' - (1' ' - エト  
キシプロピルオキシ) フェニル) 吉草酸tert-ブチル、トリス(4- (2'  
- テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス(4- (2' - テト  
ラヒドロフラニルオキシ) フェニル) メタン、トリス(4-tert-ブトキシ  
フェニル) メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル  
) メタン、トリス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシメチルフェニル)  
メタン、トリス(4- (1' - エトキシエトキシ) フェニル) メタン、トリス(  
4- (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニル) メタン、1, 1, 2-トリス  
(4' - (2' ' - テトラヒドロピラニルオキシ) フェニル) エタン、1, 1,  
2-トリス(4' - (2' ' - テトラヒドロフラニルオキシ) フェニル) エタン  
、1, 1, 2-トリス(4' - tert-ブトキシフェニル) エタン、1, 1,  
2-トリス(4' - tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル) エタン、1  
, 1, 2-トリス(4' - tert-ブトキシカルボニルメチルオキシフェニル  
) エタン、1, 1, 2-トリス(4' - (1' - エトキシエトキシ) フェニル)  
エタン、1, 1, 2-トリス(4' - (1' - エトキシプロピルオキシ) フェニ

ル) エタン等が挙げられる。

#### 【0080】

本発明のレジスト材料中の溶解阻止剤の添加量としては、レジスト材料中の固形分100部に対して20部以下、好ましくは15部以下である。20部より多いとモノマー成分が増えるためレジスト材料の耐熱性が低下する。

#### 【0081】

(F) 成分としての架橋剤として、分子内に2個以上のヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基、エポキシ基又はビニルエーテル基を有する化合物が挙げられ置換グリコウリル誘導体、尿素誘導体、ヘキサ(メトキシメチル)メラミン等が好適に用いられる。例えば、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメチルメラミン、テトラヒドロキシメチル置換グリコールウリル類及びテトラメトキシメチルグリコールウリルのようなテトラアルコキシメチル置換グリコールウリル類、置換及び道間ビス-ヒドロキシメチルフェノール類、ビスフェノールA等のフェノール製化合物とエピクロロヒドリン等の縮合物が挙げられる。特に好適な架橋剤は、1, 3, 5, 7-テトラメトキシメチルグリコールウリルなどの1, 3, 5, 7-テトラアルコキシメチルグリコールウリル又は1, 3, 5, 7-テトラヒドロキシメチルグリコールウリル、2, 6-ジヒドロキシメチルp-クレゾール、2, 6-ジヒドロキシメチルフェノール、2, 2', 6, 6'-テトラヒドロキシメチルビスフェノールA、及び1, 4-ビス-[2-(2-ヒドロキシプロピル)]-ベンゼン、N, N, N', N'-テトラメトキシメチル尿素とヘキサメトキシメチルメラミン等が挙げられる。添加量は任意であるがレジスト材料中の全固形分に対して1~25重量部、好ましくは5~20重量部である。これらは単独でも2種以上併用して添加してもよい。

#### 【0082】

また、本発明の塩基性化合物に加え、従来から用いられている本発明の塩基以外の塩基を1種あるいは2種以上併用することもできる。従来から用いられている塩基としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフ

エニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

### 【0083】

脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、*tert*-アミルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジペンチルアミン、ジシクロペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N,N*-ジメチルメチレンジアミン、*N,N*-ジメチルエチレンジアミン、*N,N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリペンチルアミン、トリシクロペンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N,N,N'*, *N'*-テトラメチルメチレンジアミン、*N,N,N'*, *N'*-テトラメチルエチレンジアミン、*N,N,N'*, *N'*-テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

### 【0084】

また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロ

ピルアニリン、N，N-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2，4-ジニトロアニリン、2，6-ジニトロアニリン、3，5-ジニトロアニリン、N，N-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（p-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2H-ピロール、1-メチルピロール、2，4-ジメチルピロール、2，5-ジメチルピロール、N-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、N-メチルピロリジン、ピロリジノン、N-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-（1-ブチルペンチル）ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-tert-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-（1-エチルプロピル）ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ピペリジン誘導体、ピペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1H-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体

、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0085】

更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、ヒドロキシ基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-エチルジエタノールアミン、N, N-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ピペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ピペラジン、ピペリジンエタノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ピペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サ

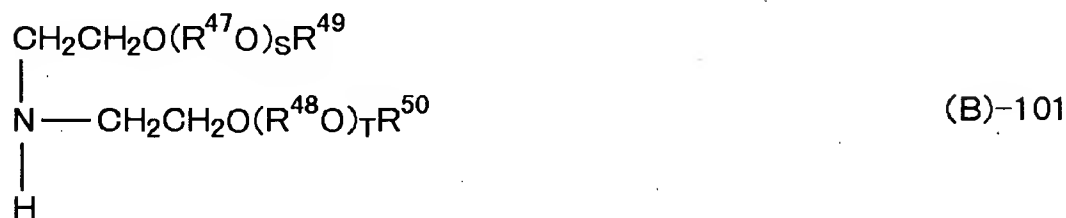
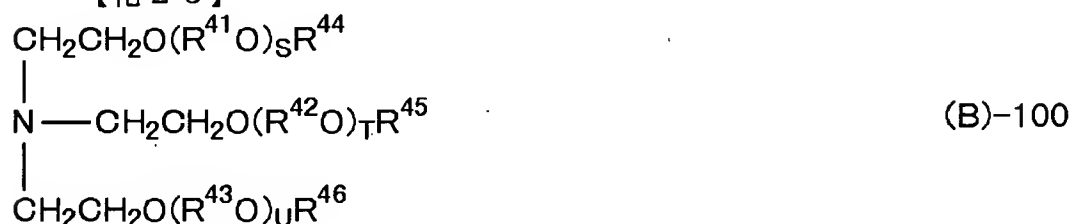
クシンイミド、マレイミド等が例示される。

【0086】

更に、下記一般式 (B) - 100 及び (B) - 101 で示される塩基性化合物を配合することもできる。

【0087】

【化25】



(式中、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ はそれぞれ独立して直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1～20のアルキレン基、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ は水素原子、又は炭素数1～20のアルキル基又はアミノ基を示し、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{44}$ と $\text{R}^{45}$ と $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ と $\text{R}^{50}$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。S、T、Uはそれぞれ0～20の整数を示す。但し、S、T、U=0のとき、 $\text{R}^{44}$ 、 $\text{R}^{45}$ 、 $\text{R}^{46}$ 、 $\text{R}^{49}$ 、 $\text{R}^{50}$ は水素原子を含まない。)

【0088】

ここで、 $\text{R}^{41}$ 、 $\text{R}^{42}$ 、 $\text{R}^{43}$ 、 $\text{R}^{47}$ 、 $\text{R}^{48}$ のアルキレン基としては、炭素数1～20、好ましくは1～10、更に好ましくは1～8のものであり、具体的には、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、イソプロピレン基、n-ブチレン基、イソブチレン基、n-ペンチレン基、イソペンチレン基、ヘキシレン基、ノニレン基、デシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

【0089】

また、 $R^{44}$ 、 $R^{45}$ 、 $R^{46}$ 、 $R^{49}$ 、 $R^{50}$ のアルキル基としては、炭素数1～20、好ましくは1～8、更に好ましくは1～6のものであり、これらは直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよい。具体的には、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

## 【0090】

更に、 $R^{44}$ と $R^{45}$ 、 $R^{45}$ と $R^{46}$ 、 $R^{44}$ と $R^{46}$ 、 $R^{44}$ と $R^{45}$ と $R^{46}$ 、 $R^{49}$ と $R^{50}$ が環を形成する場合、その環の炭素数は1～20、より好ましくは1～8、更に好ましくは1～6であり、またこれらの環は炭素数1～6、特に1～4のアルキル基が分岐していてもよい。

## 【0091】

S、T、Uはそれぞれ0～20の整数であり、より好ましくは1～10、更に好ましくは1～8の整数である。

## 【0092】

上記式(B)-100、(B)-101の化合物として具体的には、トリス{2-(メトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-メトキシエトキシ)メトキシ}エチル]アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサー-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサー-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4、1-アザ-15-クラウン-5、1-アザ-18-クラウン-6等が挙げられる。

## 【0093】

本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させ



るために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

#### 【0094】

ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミンオキサイド、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」、「S-381」、「S-383」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」、「F-171」、「F-172」、「F-173」、「F-177」（いずれも大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。また、現像液の濡れ性を向上するために、種々炭化水素鎖のノニオン系界面活性剤を添加することもできる。

#### 【0095】

本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィ技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板上にスピニング等の手法で膜厚が0.1～1.0 $\mu$ mとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～200℃、10秒～10分間、好ましくは80～150℃、30秒～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、波長300nm以下の遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは10～100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、10秒～5分間、好ましくは80～130℃、30秒～3分間ポストエクスポージャベーク（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド

(TMAH) 等のアルカリ水溶液の現像液を用い、10秒～3分間、好ましくは30秒～2分間、浸漬(dip)法、パドル(puddle)法、スプレー(spray)法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも254～120nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、特に193nmのArF、157nmのF<sub>2</sub>、146nmのKr<sub>2</sub>、134nmのKrAr、121nmのAr<sub>2</sub>などのエキシマレーザー、13nm、11nm、8nmの軟X線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

## 【0096】

## 【発明の効果】

本発明のレジスト材料は、レジストの膜減り防止に対する効果が高く、解像性とフォーカスマージン拡大効果が高いものである。

## 【0097】

## 【実施例】

以下、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

## 【0098】

## 【合成例】

本発明の塩基性化合物を以下に示す方法で合成した。

【合成例1】 1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジンの合成  
1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン115g、トリエチルアミン106g、テトラヒドロフラン500gの混合物に0℃でクロロメチルメチルエーテル81gを加えた。10時間かけて20℃に昇温したのち、水200gを加えて反応を停止した。酢酸エチルを加えて分液、有機層を水洗後、減圧濃縮した。減圧蒸留により精製を行い、1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピロリジンを得た[B-1]。

## 【0099】

【合成例2】 1-[2-(メトキシメトキシ)エチル]ピペリジンの合成

1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピロリジンの替わりに 1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピペリジンを用いた以外は合成例 1 と同様の方法で 1 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] ピペリジンを合成した [B - 2]。

【0 1 0 0】

[合成例 3] 4 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] モルホリンの合成  
1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピロリジンの替わりに 4 - (2 - ヒドロキシエチル) モルホリンを用いた以外は合成例 1 と同様の方法で 4 - [2 - (メトキシメトキシ) エチル] モルホリンを合成した [B - 3]。

【0 1 0 1】

[合成例 4] 1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジンの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりに 2 - メトキシエトキシメチルクロリドを用いた以外は合成例 1 と同様の方法で 1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピロリジンを合成した [B - 4]。

【0 1 0 2】

[合成例 5] 1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジンの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりに 2 - メトキシエトキシメチルクロリドを用いた以外は合成例 2 と同様の方法で 1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] ピペリジンを合成した [B - 5]。

【0 1 0 3】

[合成例 6] 4 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリンの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりに 2 - メトキシエトキシメチルクロリドを用いた以外は合成例 3 と同様の方法で 1 - [2 - [(2 - メトキシエトキシ) メトキシ] エチル] モルホリンを合成した [B - 6]。

【0 1 0 4】

[合成例 7] 酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチルの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりに無水酢酸を用いた以外は合成例 1 と同

様の方法で酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチルを合成した [B - 7]。

【0 1 0 5】

[合成例 8] 酢酸 2 - ピペリジノエチルの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりに無水酢酸を用いた以外は合成例 2 と同様の方法で酢酸 2 - ピペリジノエチルを合成した [B - 8]。

【0 1 0 6】

[合成例 9] 酢酸 2 - モルホリノエチルの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりに無水酢酸を用いた以外は合成例 3 と同様の方法で酢酸 2 - モルホリノエチルを合成した [B - 9]。

【0 1 0 7】

[合成例 1 0] ギ酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチルの合成

1 - (2 - ヒドロキシエチル) ピロリジン 1 1 5 g とギ酸 5 0 0 g の混合物を 8 0 °C で 1 0 時間加熱した。減圧濃縮、酢酸エチルで希釈した後、飽和重曹水を用いて中和した。分液、水洗、無水硫酸ナトリウムを用いて乾燥後、減圧濃縮した。減圧蒸留により精製を行い、ギ酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチルを得た [B - 1 0]。

【0 1 0 8】

[合成例 1 1] プロピオン酸 2 - ピペリジノエチルの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりにプロピオン酸クロリドを用いた以外は合成例 2 と同様の方法でプロピオン酸 2 - ピペリジノエチルを合成した [B - 1 1]。

【0 1 0 9】

[合成例 1 2] アセトキシ酢酸 2 - モルホリノエチルの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりにアセトキシ酢酸クロリドを用いた以外は合成例 3 と同様の方法でアセトキシ酢酸 2 - モルホリノエチルを合成した [B - 1 2]。

【0 1 1 0】

[合成例 1 3] メトキシ酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチルの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりにメトキシ酢酸クロリドを用いた以外は

合成例 1 と同様の方法でメトキシ酢酸 2 - (1 - ピロリジニル) エチルを合成した [B - 1 3]。

【0 1 1 1】

[合成例 1 4] 4 - [2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリンの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりにクロロギ酸メチルを用いた以外は合成例 3 と同様の方法で 4 - [2 - (メトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリンを合成した [B - 1 4]。

【0 1 1 2】

[合成例 1 5] 1 - [2 - (t - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジンの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりにピロ炭酸ジ t - ブチルを用いた以外は合成例 2 と同様の方法で 1 - [2 - (t - ブトキシカルボニルオキシ) エチル] ピペリジンを合成した [B - 1 5]。

【0 1 1 3】

[合成例 1 6] 4 - [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリンの合成

クロロメチルメチルエーテルの替わりにクロロギ酸 2 - メトキシエチルを用いた以外は合成例 3 と同様の方法で 4 - [2 - (2 - メトキシエトキシカルボニルオキシ) エチル] モルホリンを合成した [B - 1 6]。

【0 1 1 4】

[合成例 1 7] 3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチルの合成

アクリル酸メチル 8 6. 1 g に 2 0 °C でピロリジン 7 1. 1 g を加え、2 4 時間反応した。減圧蒸留により精製を行い、3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸メチル 1 4 9 g を得た [B - 1 7] (沸点: 7 4 °C / 8 0 0 P a、収率 9 5 % )。

I R (薄膜):  $\nu = 2 9 5 4, 2 7 8 9, 1 7 4 1, 1 4 3 7, 1 3 5 4, 1 2 5 5, 1 2 0 3, 1 1 7 6, 1 1 4 6 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (3 0 0 M H z i n  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1. 7 4$  (4 H, m),

2.40-2.55 (6H, m), 2.74 (2H, m), 3.64 (3H, s).

【0115】

【合成例18】 3-ピペリジノプロピオン酸メチルの合成

ピロリジンの代わりにピペリジンを用いた以外は合成例17と同様の方法で3-ピペリジノプロピオン酸メチルを合成した[B-18] (沸点: 84℃/800Pa、収率97%)。

IR (薄膜):  $\nu = 2935, 2852, 2775, 1741, 1437, 1379, 1356, 1303, 1221, 1200, 1171, 1155, 1115, 1039, 1001 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.39$  (2H, m), 1.54 (4H, m), 2.36 (4H, m), 2.48 (2H, m), 2.63 (2H, m), 3.64 (3H, m).

【0116】

【合成例19】 3-モルホリノプロピオン酸メチルの合成

ピロリジンの代わりにモルホリンを用いた以外は合成例17と同様の方法で3-モルホリノプロピオン酸メチルを合成した[B-19] (沸点: 101℃/600Pa、収率98%)。

IR (薄膜):  $\nu = 2954, 2854, 2812, 1740, 1439, 1360, 1298, 1259, 1200, 1119, 1012, 860 \text{ cm}^{-1}$

$^1\text{H-NMR}$  (300MHz in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.40-2.50$  (6H, m), 2.65 (2H, m), 3.60-3.70 {3.65 (3H, s) を含む7H, m}.

【0117】

【合成例20】 3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチルの合成

ピロリジンの代わりにチオモルホリンを用いた以外は合成例17と同様の方法で3-(チオモルホリノ)プロピオン酸メチルを合成した[B-20]。

【0118】

【合成例21】 2-メチル-3-(1-ピロリジニル)プロピオン酸メチル

の合成

アクリル酸メチルの替わりにメタクリル酸メチルを用いた以外は合成例 1 7 と同様の方法で 2 - メチル - 3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸メチルを合成した [ B - 2 1 ] 。

【 0 1 1 9 】

[ 合成例 2 2 ] 3 - モルホリノプロピオン酸エチルの合成

アクリル酸メチルの替わりにアクリル酸エチルを用いた以外は合成例 1 9 と同様の方法で 3 - モルホリノプロピオン酸エチルを合成した [ B - 2 2 ] 。

【 0 1 2 0 】

[ 合成例 2 3 ] 3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチルの合成

アクリル酸メチルの替わりにアクリル酸メトキシカルボニルメチルを用いた以外は合成例 1 8 と同様の方法で 3 - ピペリジノプロピオン酸メトキシカルボニルメチルを合成した [ B - 2 3 ] 。

【 0 1 2 1 】

[ 合成例 2 4 ] 3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸 2 - ヒドロキシエチルの合成

アクリル酸メチルの替わりにアクリル酸 2 - ヒドロキシエチルを用いた以外は合成例 1 7 と同様の方法で 3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸 2 - ヒドロキシエチルを合成した [ B - 2 4 ] 。

【 0 1 2 2 】

[ 合成例 2 5 ] 3 - モルホリノプロピオン酸 2 - アセトキシエチルの合成

アクリル酸メチルの替わりにアクリル酸 2 - アセトキシエチルを用いた以外は合成例 1 9 と同様の方法で 3 - モルホリノプロピオン酸 2 - アセトキシエチルを合成した [ B - 2 5 ] 。

【 0 1 2 3 】

[ 合成例 2 6 ] 3 - ( 1 - ピロリジニル ) プロピオン酸 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 - イルの合成

アクリル酸メチルの替わりにアクリル酸 2 - オキソテトラヒドロフラン - 3 -

イルを用いた以外は合成例 1 7 と同様の方法で 3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - オキシテトラヒドロフラン - 3 - イルを合成した [B - 2 6]。

【0 1 2 4】

[合成例 2 7] 3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリルの合成  
アクリル酸メチルの代わりにアクリル酸テトラヒドロフルフリルを用いた以外は合成例 1 9 と同様の方法で 3 - モルホリノプロピオン酸テトラヒドロフルフリルを合成した [B - 2 7]。

【0 1 2 5】

[合成例 2 8] 3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジルの合成  
アクリル酸メチルの代わりにアクリル酸グリシジルを用いた以外は合成例 1 8 と同様の方法で 3 - ピペリジノプロピオン酸グリシジルを合成した [B - 2 8]

【0 1 2 6】

[合成例 2 9] 3 - モルホリノプロピオン酸 2 - メトキシエチルの合成  
アクリル酸メチルの代わりにアクリル酸 2 - メトキシエチルを用いた以外は合成例 1 9 と同様の方法で 3 - モルホリノプロピオン酸 2 - メトキシエチルを合成した [B - 2 9]。

【0 1 2 7】

[合成例 3 0] 3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチルの合成  
アクリル酸メチルの代わりにアクリル酸 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチルを用いた以外は合成例 1 7 と同様の方法で 3 - (1 - ピロリジニル) プロピオン酸 2 - (2 - メトキシエトキシ) エチルを合成した [B - 3 0]。

【0 1 2 8】

[合成例 3 1] 3 - モルホリノプロピオン酸ブチルの合成  
アクリル酸メチルの代わりにアクリル酸ブチルを用いた以外は合成例 1 9 と同様の方法で 3 - モルホリノプロピオン酸ブチルを合成した [B - 3 1]。

【0 1 2 9】

[合成例 3 2] 3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシルの合成



アクリル酸メチルの代わりにアクリル酸シクロヘキシルを用いた以外は合成例 1 8 と同様の方法で 3 - ピペリジノプロピオン酸シクロヘキシルを合成した [B - 3 2] 。

【 0 1 3 0 】

[合成例 3 3]  $\alpha$  - (1 - ピロリジニル) メチル -  $\gamma$  - ブチロラクTONの合成

アクリル酸メチルの代わりに  $\alpha$  - メチレン -  $\gamma$  - ブチロラクTONを用いた以外は合成例 1 7 と同様の方法で  $\alpha$  - (1 - ピロリジニル) メチル -  $\gamma$  - ブチロラクTONを合成した [B - 3 3] 。

【 0 1 3 1 】

[合成例 3 4]  $\beta$  - ピペリジノ -  $\gamma$  - ブチロラクTONの合成

アクリル酸メチルの代わりに 2 (5 H) フラノンを用いた以外は合成例 1 8 と同様の方法で  $\beta$  - ピペリジノ -  $\gamma$  - ブチロラクTONを合成した [B - 3 4] 。

【 0 1 3 2 】

[合成例 3 5]  $\beta$  - モルホリノ -  $\delta$  - バレロラクTONの合成

アクリル酸メチルの代わりに 5, 6 - ジヒドロ - 2 H - ピラン - 2 - オンを用い、減圧蒸留を行わなかった以外は合成例 1 9 と同様の方法で  $\beta$  - モルホリノ -  $\delta$  - バレロラクTONを合成した [B - 3 5] 。

IR (KBr) :  $\nu$  = 2 9 5 8, 2 8 6 0, 2 8 2 7, 1 7 2 6, 1 4 5 6, 1 2 7 3, 1 2 3 6, 1 1 4 2, 1 1 1 3, 1 0 7 4, 8 8 5  $\text{cm}^{-1}$

$^1\text{H}$ -NMR (3 0 0 MHz in  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$  = 1. 8 1 (1 H, m), 2. 0 6 (1 H, m), 2. 4 5 - 2. 6 0 (5 H, m), 2. 7 0 - 2. 9 0 (2 H, m), 3. 6 9 (4 H, m), 4. 1 9 (1 H, d d d,  $J$  = 1 1. 4, 9. 6, 3. 6 Hz), 4. 4 2 (1 H, d t,  $J$  = 1 1. 4, 5. 0 Hz)

【 0 1 3 3 】

[合成例 3 6] 1 - ピロリジニル酢酸メチルの合成

ピロリジン 1 1 5 g、酢酸エチル 2, 0 0 0 g の混合物に 2 0  $^{\circ}\text{C}$  でブromo酢酸メチル 7 6 g を加え 2 0 時間攪拌した。水洗、減圧濃縮の後、減圧蒸留により精

製を行い、1-ピロリジニル酢酸メチルを得た [B-36]。

【0134】

[合成例37] ピペリジノ酢酸メチルの合成

ピロリジンの代わりにピペリジンを用いた以外は合成例37と同様の方法を用いてピペリジノ酢酸メチルを合成した [B-37]。

【0135】

[合成例38] モルホリノ酢酸メチルの合成

ピロリジンの代わりにモルホリンを用いた以外は合成例37と同様の方法を用いてモルホリノ酢酸メチルを合成した [B-38]。

【0136】

[合成例39] チオモルホリノ酢酸メチルの合成

ピロリジンの代わりにチオモルホリンを用いた以外は合成例37と同様の方法を用いてチオモルホリノ酢酸メチルを合成した。

[B-39]。

【0137】

[合成例40] 1-ピロリジニル酢酸エチルの合成

ブromo酢酸メチルの代わりにブromo酢酸エチルを用いた以外は合成例37と同様の方法を用いて1-ピロリジニル酢酸エチルを合成した [B-40]。

【0138】

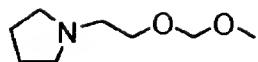
[合成例41] モルホリノ酢酸2-メトキシエチルの合成

ブromo酢酸メチルの代わりにクロロ酢酸2-メトキシエチルを用いた以外は合成例39と同様の方法を用いてモルホリノ酢酸2-メトキシエチルを合成した [B-41]。

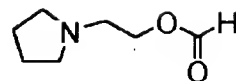
【0139】

【化26】

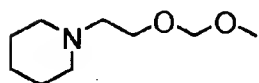
B-1



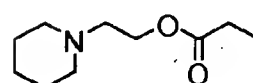
B-10



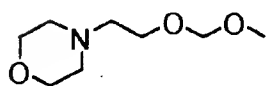
B-2



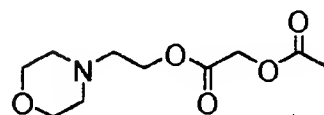
B-11



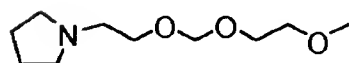
B-3



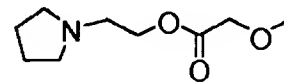
B-12



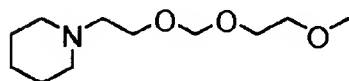
B-4



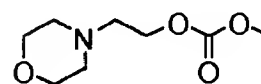
B-13



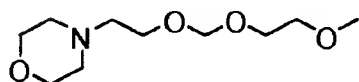
B-5



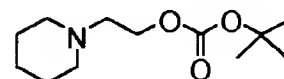
B-14



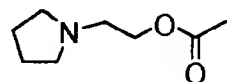
B-6



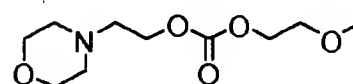
B-15



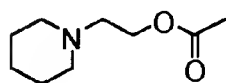
B-7



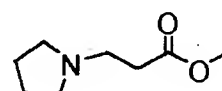
B-16



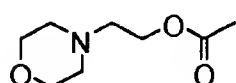
B-8



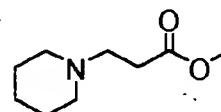
B-17



B-9



B-18

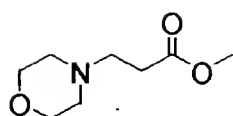


【0140】

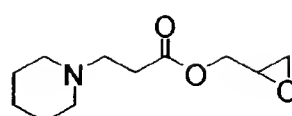
特 2 0 0 0 - 3 6 2 8 0 0

【化 2 7】

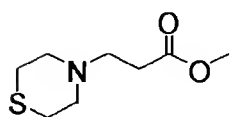
B-19



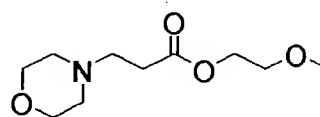
B-28



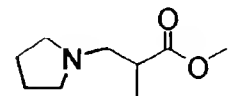
B-20



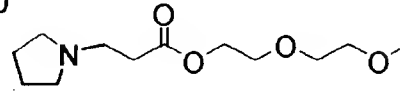
B-29



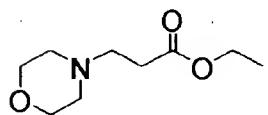
B-21



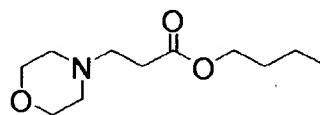
B-30



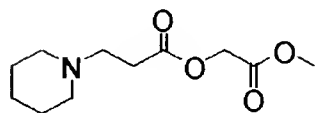
B-22



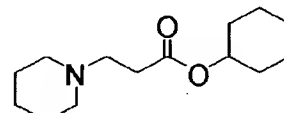
B-31



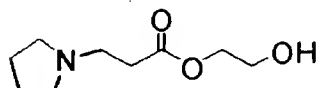
B-23



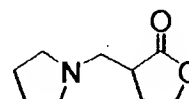
B-32



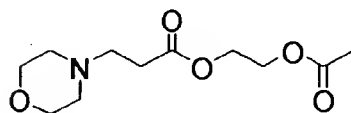
B-24



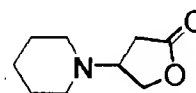
B-33



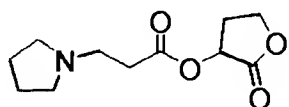
B-25



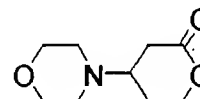
B-34



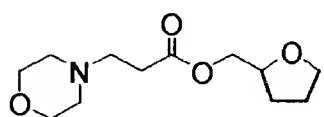
B-26



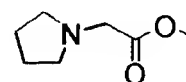
B-35



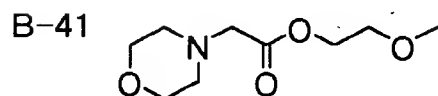
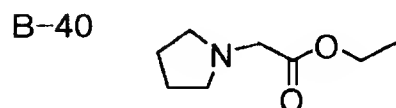
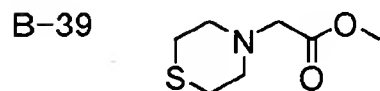
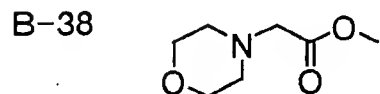
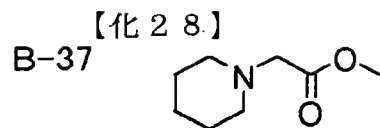
B-27



B-36



【0141】



【 0 1 4 2 】

〔実施例、比較例〕

上記塩基性化合物 B - 1 ~ B - 4 1 及び他の塩基性化合物、及び下記のポリマー、酸発生剤、塩基、溶解阻止剤、架橋剤をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）と乳酸エチル（EL）の 70 : 30 比率の混合溶媒に溶解させ、表 1 ~ 3 の組成で 0. 1 μm サイズのテフロンフィルターで濾過することによってレジスト溶液を調製した。

【 0 1 4 3 】

次に、得られたレジスト液を、シリコンウエハーに DUV - 30（日産化学製）を 55 nm の膜厚で成膜して、KrF 光（248 nm）で反射率を 1 % 以下に抑えた基板上にスピンコーティングし、ホットプレートを用いて 100℃ で 90 秒間バークし、レジストの厚みを 550 nm の厚さにした。

【 0 1 4 4 】

これをエキシマレーザーステッパ（ニコン社、NSR-S202A, NA-0.6、 $\sigma$ 0.75、2/3輪帯照明）を用いて露光量とフォーカスを変化させながら露光し、露光後直ちに110℃で90秒間ベークし、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で60秒間現像を行って、パターンを得た。

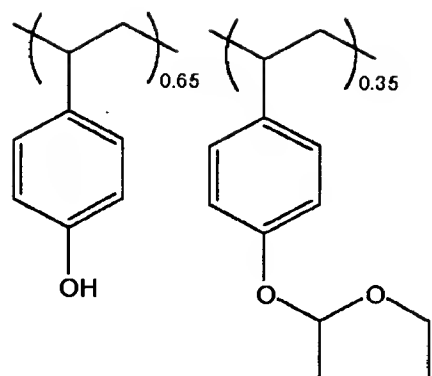
【 0 1 4 5 】

得られたレジストパターンを次のように評価した。結果を表1～3に示す。

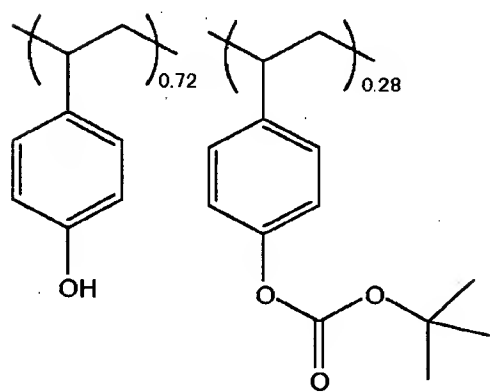
評価方法：

0.16  $\mu$ mのラインアンドスペースを1：1で解像する露光量を最適露光量（Eop）として、この時のフォーカスマージンを求めた。フォーカスマージンの定義は、パターンの膜減りがないことと、寸法が、0.16  $\mu$ m $\pm$ 10%の寸法内であることとした。

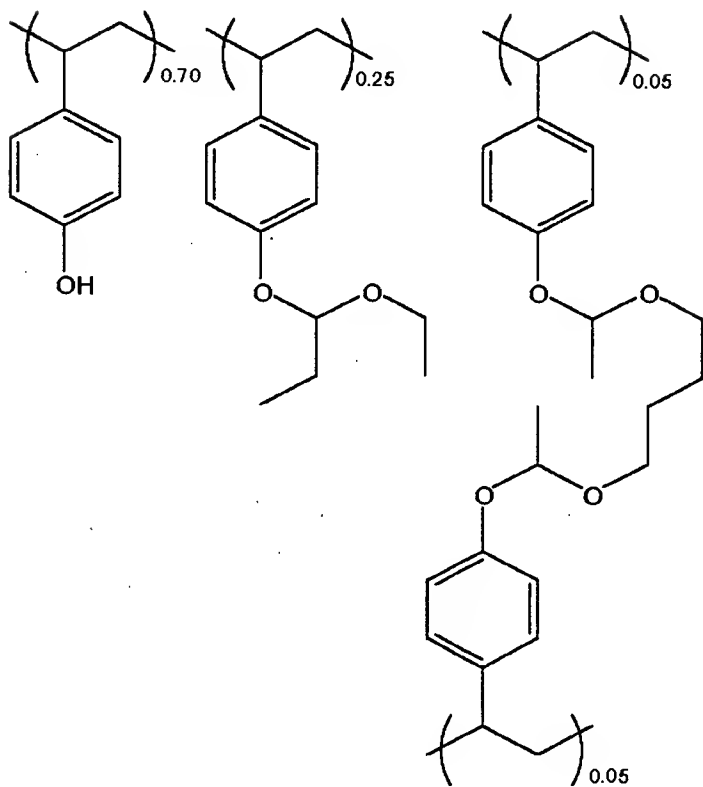
【 0 1 4 6 】



Polymer 1  
Mw 10,000  
Mw/Mn 1.10



Polymer 2  
Mw 10,000  
Mw/Mn 1.10

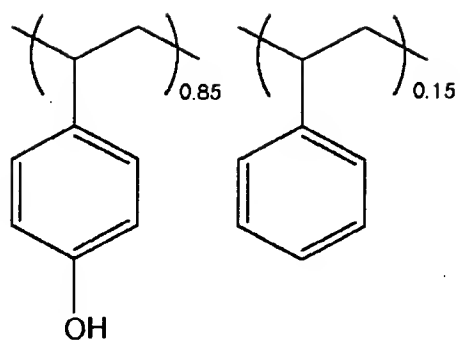


Polymer 3  
Mw 16,000  
Mw/Mn 1.60

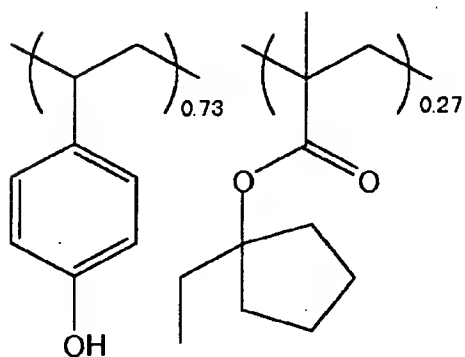


特 2 0 0 0 - 3 6 2 8 0 0

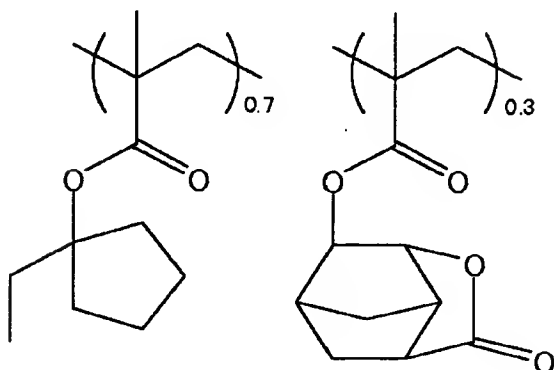
【化 3 0】



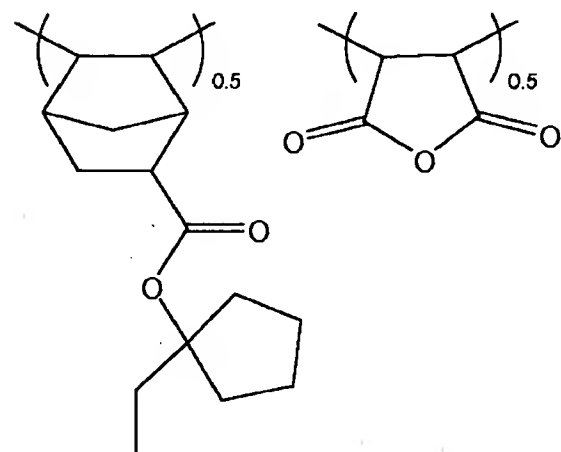
Polymer 4  
Mw 10,000  
Mw/Mn 1.10



Polymer 5  
Mw 12,000  
Mw/Mn 1.60



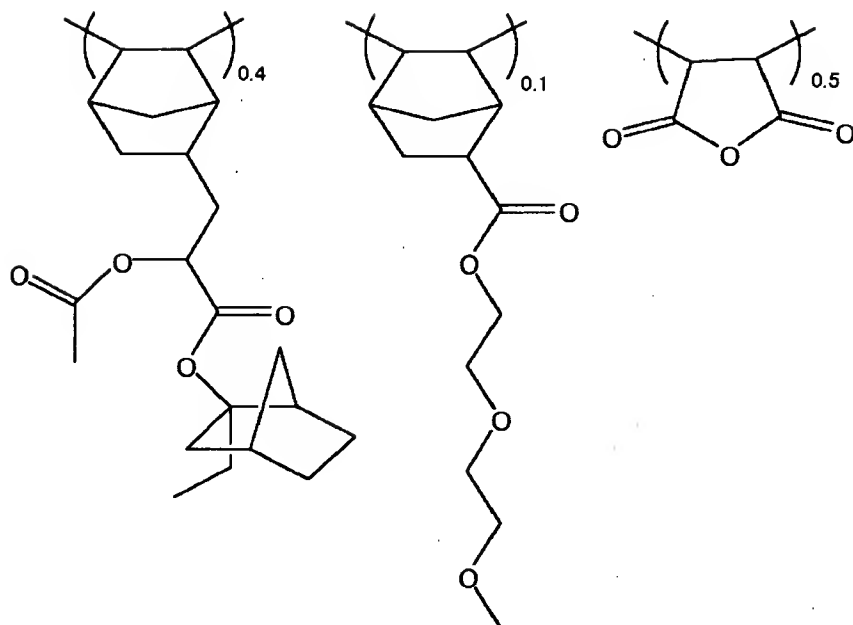
Polymer 6  
Mw 10,000  
Mw/Mn 1.60



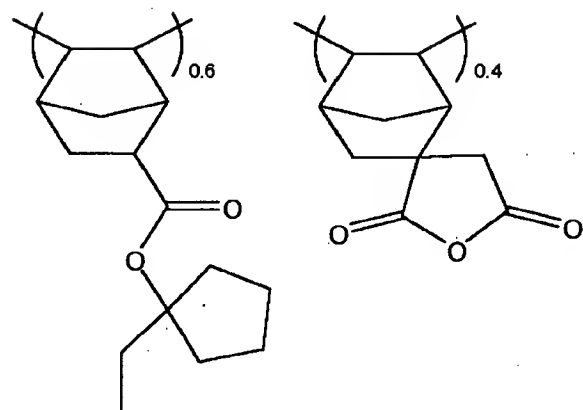
Polymer 7  
Mw 10,000  
Mw/Mn 1.50

特 2 0 0 0 - 3 6 2 8 0 0

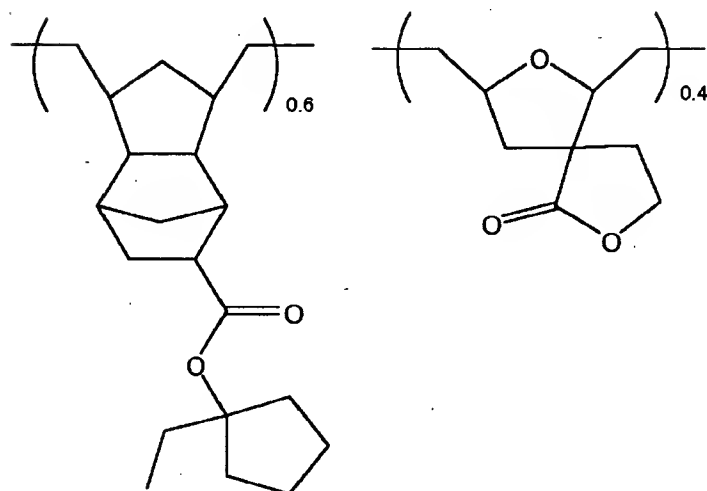
【化 3 1】



Polymer 8  
Mw 11,000  
Mw/Mn 1.58

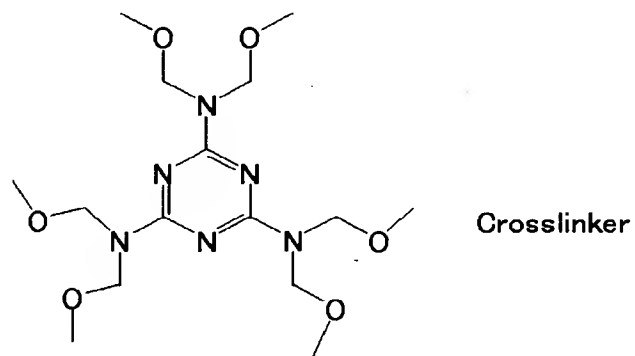
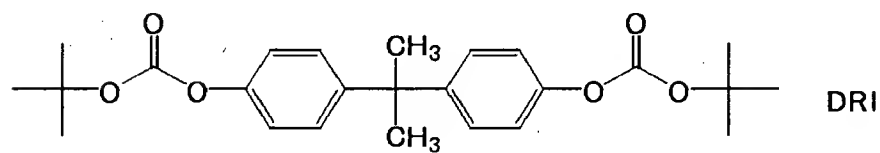
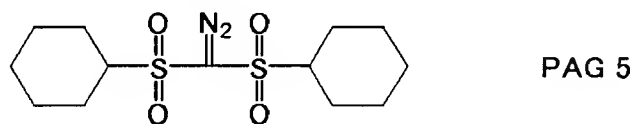
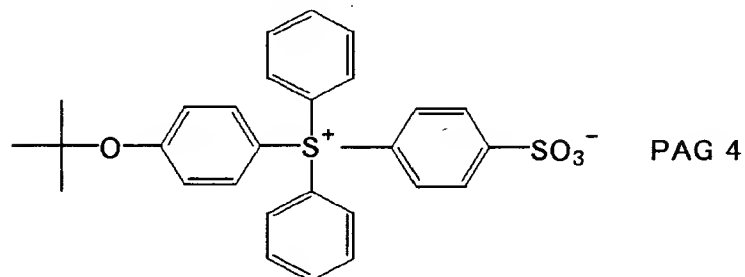
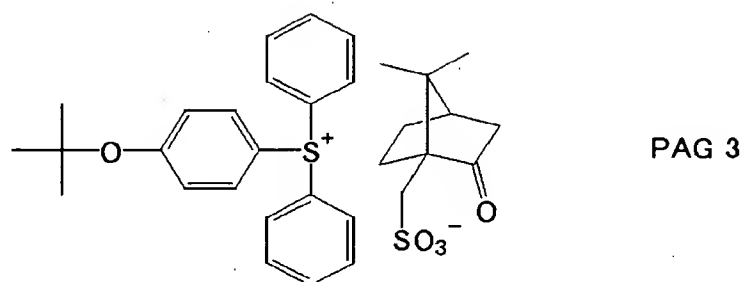
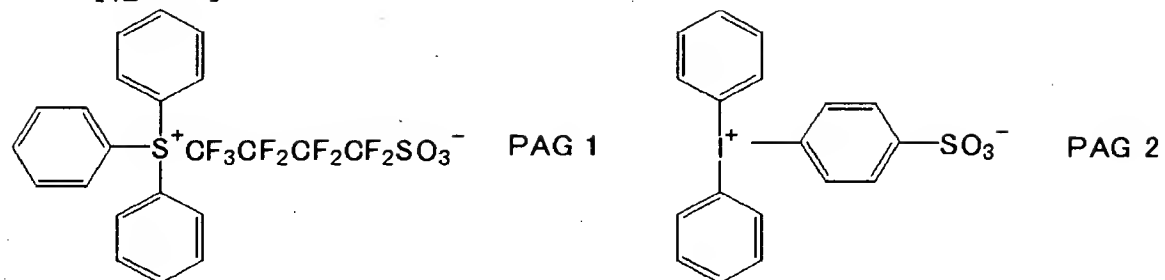


Polymer 9  
Mw 18,000  
Mw/Mn 2.0



Polymer 10  
Mw 13,000  
Mw/Mn 1.20

【化 3 2】



【0 1 5 0】

【表 1】

| ポリマー<br>(重量部)  | 酸発生剤<br>(重量部) | 塩基性化合物<br>(重量部) | 溶解阻止剤/<br>架橋剤<br>(重量部) | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | フォーカスマージン<br>( $\mu$ m) |
|----------------|---------------|-----------------|------------------------|-----------------------------|-------------------------|
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 1(0.1)       | -                      | 30                          | 0.8                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 2(0.1)       | -                      | 35                          | 0.8                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 3(0.1)       | -                      | 31                          | 1.1                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 4(0.13)      | -                      | 30                          | 0.8                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 5(0.13)      | -                      | 29                          | 0.9                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 6(0.14)      | -                      | 28                          | 1.1                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 7(0.1)       | -                      | 32                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 8(0.12)      | -                      | 39                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 9(0.11)      | -                      | 38                          | 1.1                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 10(0.09)     | -                      | 39                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 11(0.12)     | -                      | 41                          | 0.9                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 12(0.15)     | -                      | 42                          | 1.1                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 13(0.12)     | -                      | 39                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 14(0.12)     | -                      | 41                          | 1.2                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 15(0.14)     | -                      | 40                          | 0.9                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 16(0.14)     | -                      | 41                          | 1.1                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 17(0.1)      | -                      | 40                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 18(0.11)     | -                      | 39                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 38                          | 1.2                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 20(0.12)     | -                      | 41                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 21(0.16)     | -                      | 40                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 22(0.12)     | -                      | 37                          | 1.1                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 23(0.14)     | -                      | 38                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 24(0.12)     | -                      | 37                          | 0.9                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 25(0.15)     | -                      | 40                          | 1.1                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 26(0.14)     | -                      | 39                          | 1.0                     |
| Polymer 5(100) | PAG 3(2)      | B- 27(0.15)     | -                      | 41                          | 1.2                     |

【 0 1 5 1 】

【表 2】

| ポリマー<br>(重量部)   | 酸発生剤<br>(重量部) | 塩基性化合物<br>(重量部) | 溶解阻止剤/<br>架橋剤<br>(重量部) | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | フォーカスマージン<br>(μm) |
|-----------------|---------------|-----------------|------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 28(0.13)     | -                      | 37                          | 0.9               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 29(0.14)     | -                      | 41                          | 1.1               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 30(0.15)     | -                      | 41                          | 1.0               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 31(0.14)     | -                      | 37                          | 1.1               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 32(0.15)     | -                      | 35                          | 0.8               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 33(0.11)     | -                      | 38                          | 1.0               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 34(0.11)     | -                      | 34                          | 0.8               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 35(0.12)     | -                      | 38                          | 1.0               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 36(0.09)     | -                      | 35                          | 0.8               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 37(0.1)      | -                      | 36                          | 0.9               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 38(0.1)      | -                      | 40                          | 1.0               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 39(0.11)     | -                      | 41                          | 1.0               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 40(0.1)      | -                      | 38                          | 0.9               |
| Polymer 5(100)  | PAG 3(2)      | B- 41(0.13)     | -                      | 41                          | 1.1               |
| Polymer 1(100)  | PAG 5(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 45                          | 0.9               |
| Polymer 2(100)  | PAG 5(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 50                          | 0.9               |
| Polymer 3(100)  | PAG 5(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 48                          | 1.1               |
| Polymer 3(100)  | PAG 4(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 48                          | 1.0               |
| Polymer 4(100)  | PAG 2(2)      | B- 19(0.12)     | Crosslinker<br>(15)    | 33                          | 0.8               |
| Polymer 6(100)  | PAG 1(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 46                          | 1.0               |
| Polymer 7(100)  | PAG 1(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 48                          | 1.0               |
| Polymer 8(100)  | PAG 1(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 42                          | 1.0               |
| Polymer 9(100)  | PAG 1(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 40                          | 0.8               |
| Polymer 10(100) | PAG 1(2)      | B- 19(0.12)     | -                      | 46                          | 0.8               |
| Polymer 5(100)  | PAG 2(2)      | B- 19(0.12)     | DRI(20)                | 31                          | 1.0               |

【 0 1 5 2 】

【表 3】

| ポリマー<br>(重量部)   | 酸発生剤<br>(重量部) | 塩基性化合物<br>(重量部)  | 溶解阻止剤/<br>架橋剤<br>(重量部) | 感度<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | フォーカスマージン<br>(μm) |
|-----------------|---------------|------------------|------------------------|-----------------------------|-------------------|
| Polymer 5(100)  | PAG 2(2)      | -                | -                      | 8                           | 0.2               |
| Polymer 5(100)  | PAG 2(2)      | プロトンスンジ<br>(0.2) | -                      | 35                          | 0.4               |
| Polymer 5(100)  | PAG 2(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 34                          | 0.4               |
| Polymer 5(100)  | PAG 2(2)      | DBU(0.1)         | -                      | 32                          | 0.5               |
| Polymer 1(100)  | PAG 5(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 52                          | 0.2               |
| Polymer 2(100)  | PAG 5(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 62                          | 0.5               |
| Polymer 3(100)  | PAG 5(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 51                          | 0.3               |
| Polymer 3(100)  | PAG 4(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 51                          | 0.2               |
| Polymer 4(100)  | PAG 2(2)      | DBN(0.1)         | Crosslinker<br>(15)    | 33                          | 0.3               |
| Polymer 6(100)  | PAG 1(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 46                          | 0.6               |
| Polymer 7(100)  | PAG 1(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 48                          | 0.6               |
| Polymer 8(100)  | PAG 1(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 42                          | 0.6               |
| Polymer 9(100)  | PAG 1(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 45                          | 0.4               |
| Polymer 10(100) | PAG 1(2)      | DBN(0.1)         | -                      | 48                          | 0.3               |
| Polymer 5(100)  | PAG 2(2)      | DBN(0.1)         | DRI(20)                | 29                          | 0.3               |

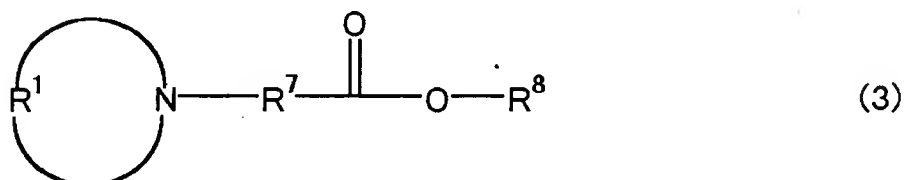
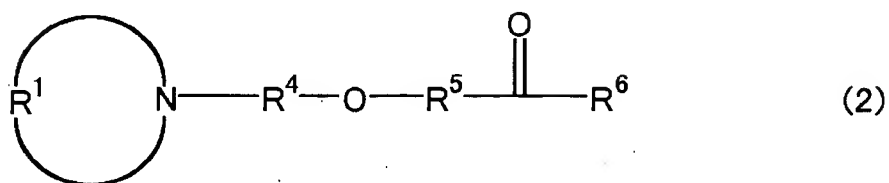
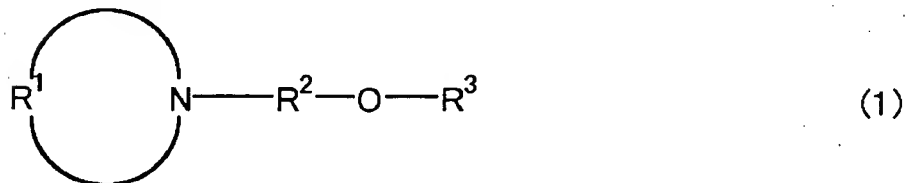


【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 下記一般式（１）、（２）及び（３）で示される塩基性化合物の１種又は２種以上を含有することを特徴とするレジスト材料。

【化１】



（式中、 $\text{R}^1$ はアルキレン基、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^7$ はアルキレン基、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^6$ は水素原子、又はアルキル基又はアルコキシ基、 $\text{R}^5$ は単結合又はアルキレン基である。 $\text{R}^8$ はアルキル基で、 $\text{R}^7$ と $\text{R}^8$ はそれぞれ結合して環を形成してもよい。）

【効果】 本発明のレジスト材料は、レジストの膜減り防止に対する効果が高く、解像性とフォーカスマージン拡大効果が高いものである。

【選択図】 なし

職権訂正履歴（職権訂正）

|         |                          |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 0 - 3 6 2 8 0 0 |
| 受付番号    | 5 0 0 0 1 5 3 6 7 6 6    |
| 書類名     | 特許願                      |
| 担当官     | 林本 光世 2 3 0 5            |
| 作成日     | 平成 1 2 年 1 2 月 4 日       |

<訂正内容 1>

訂正ドキュメント

明細書

訂正原因

職権による訂正

訂正メモ

【発明の詳細な説明】の欄名が正しく改行されていないため、訂正します。

訂正前内容

を含むことを特徴とするパターン形成方法。【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

.....

訂正後内容

を含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

.....

特 2000-362800

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

|          |                   |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月22日       |
| [変更理由]   | 新規登録              |
| 住 所      | 東京都千代田区大手町二丁目6番1号 |
| 氏 名      | 信越化学工業株式会社        |